

Ensaios com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.

Efeitos na composição química e análise sensorial

Suvac Serghei

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Viticultura e Enologia.

Orientador: Jorge Manuel Rodrigues Ricardo da Silva
Co-orientador: Manuel Jorge Paulino da Costa Martinho

Júri:

Presidente: Doutor Raul da Fonseca Fernandes Jorge, Professor Associado com agregação do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Vogais: Doutor Jorge Manuel Rodrigues Ricardo da Silva, Professor Catedrático do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa;

Licenciada Olga Maria Carrasqueira Laureano, Investigadora Coordenadora do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa, na qualidade de especialista.

Lisboa, 2013

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer ao Portugal que é um país bonito, interessante, com pessoas simpáticas, sociáveis, acolhedoras.

Ao Professor Jorge Ricardo da Silva por me ter orientado neste trabalho, por todo o apoio, pelas aulas, aprendizagem, pelos conselhos e dedicação em todo o meu percurso no I.S.A. Sem à sua ajuda e paciência seria difícil acabar a dissertação.

À Professora Olga Laureano, pelas aulas, pela sua paciência, aprendizagem, aconselhamento e esclarecimento de dúvidas durante o meu percurso académico.

À Dona Maria Julia por toda a ajuda, assistência e paciência no laboratório.

Ao senhor António pela sua ajuda com os trabalhos com o vinho.

Ao Jorge Martinho e à empresa „Dialog” pelo fornecimento de materiais e pela informação.

Ao painel de provadores que disponibilizaram o seu tempo para apreciar os vinhos.

Ao I.S.A. pela contribuição na minha formação académica e agradeço a todos os outros professores que estiveram presentes nestes anos.

À minha turma que é a melhor de todas, agradeço a ajuda, especialmente na aprendizagem da língua portuguesa, pela paciência, compreensão. Além de colegas tornaram-se em grandes amigos.

À minha irmã que ajudou a escrever a tese e ajudou-me também em aprender português.

Aos meus pais que me cresceram com amor, dedicação, paciência e me ajudaram a fazer o mestrado num país como Portugal.

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

Resumo

O presente trabalho pretende avaliar os efeitos da aplicação de alternativas de madeira de carvalho no vinho tinto. As alternativas utilizadas são: tanino enológico testemunha, tanino e extrato de madeira de carvalho „Dialog”, dosagens utilizadas foram mínima, média e máxima. Depois de 1 mês de estágio em garrafas de 10L foram feitas avaliações da composição química e da análise sensorial.

Na avaliação da composição química determinou-se no início da análise geral do vinho (%vol, pH, SO₂, açúcar, etc) e as análises ligadas de compostos fenólicos (intensidade e tonalidade da cor, antocianinas totais, antocianinas coradas, índice de ionização, pigmentos totais, pigmentos poliméricos, índice de polimerização, índice de polifenóis totais, fenóis totais e análise CIELab da cor. As análises mostraram que não há grandes diferenças entre amostras, só o vinho com extrato de carvalho em dosagem 0,225g/l tem valores um pouco elevadas nos fenóis totais, índice polifenóis totais e antocianinas totais.

Em termos de análise sensorial, o painel de provadores não encontrou grandes diferenças tendo em conta o parâmetro apreciação global, equilíbrio em aroma e gosto, destacou-se com algumas diferenças também vinho com extrato de carvalho em dosagem 0,225g/l.

Palavras-chave: vinho ; amostra; alternativas de madeira; análise; extrato de carvalho.

Abstract

The aim of this study is to evaluate the effects of oak alternatives in red wine. The alternatives have been used: tannins of control enological tannin, tannin and extract of oak wood "Dialog", used doses were minimum, average and maximum. After one month aging in 10L bottles chemical composition and sensory analysis were evaluated.

At the beginning of evaluation general analysis of wine were determined (% vol, pH, SO₂, sugar, etc.) and analyzes which linked to phenolic compounds, (intensity and color tone, total anthocyanins, coloured anthocyanins, ionization index, polymeric pigments, total pigments, polymerization index, index of total polyphenols, total phenols, and CIELab analyze of color. Analyses showed that there are no major differences between samples, only the wine with concentration of oak extract 0.225 g/l have slightly higher values of total phenols, total polyphenols index and total anthocyanins.

In terms of sensory analysis, in the tasting panel found no major differences in the overall assessment parameter, aroma and taste balance, some differences were found in wine with oak extract dose 0.225 g/l.

Keywords: wine, sample, wood alternatives, analyze, extract of oak.

Extended abstract.

During aging in oak barrels wine changes the color, structure and also aroma, because during aging different reactions occur among phenolic compounds. Anyways, these processes take high cost, occupy large area, have short efficiency and long time delaying the moment of wines to be inserted on the market. So, winemakers have been looking for alternatives that could accelerate this process, obtaining more economic wines with oak characteristics „similar“ to wines aged in barrels for several months. Therefore, winemakers have the possibility to choose alternative products (chips, staves, cubes, powder, etc.) of good quality and cheaper than oak barrels.

Oenological using of tannins gives such advantages as: colour stabilization of the wine, combination with base of sulfur compounds, removing proteins from the wine, good antioxidant, removing metals, inhibiting the lactic acid bacteria, the acetic bacteria and reducing the activity of laccase, reducing bitterness and astringency of wine.

The aim of this study was to evaluate how oak wood alternatives (control enological tannin, extract of oak wood and oak wood tannin „Dialog“) can influence to the chemical composition and the sensory analysis of red wine. For this study have been used 11 samples: 9 samples with oak wood alternatives, one control wine sample analyzed on 21 of May (before addition of tannins) and one more control sample analyzed on 21 of June (after addition).

At the beginning of evaluation general analysis of wine were determined (% vol, pH, SO₂, sugar, etc), and analyzes which linked to phenolic compounds, (intensity and color tone, total anthocyanins, coloured anthocyanins, ionization index, polymeric pigments, total pigments, polymerization index, index of total polyphenols, total phenols, and CIELab analyze of color). Analyses showed that all samples don't have big difference between each other, only the wine with oak wood extract 0.225 g/l and 0.19g/l have slightly higher values of total phenols, total polyphenols index and total anthocyanins.

Statistical analysis of phenolic compounds through ANOVA demonstrated no significant different results. Analyze of components of color (CIELAB) showed that there is no wine where you can distinguish the difference of colors with the human eye. Most preferred taste had E3 wine sample (oak wood extract, 0.225 g/l) and T2 (control enological tannin). T2 wine sample also demonstrated superior value on the body and astringency of wine. E3 (oak wood extract, 0.225g/l) wine sample was most persistent and demonstrated highest acidity. In the overall assessment of the wines were no high difference as in the other components, and there is a slight preference for E2 wine sample (oak wood extract 0.19 g/l) and E3 wine sample (oak wood extract 0.225 g/l).

With software Statistica has been made the factor analysis of the main components, the wines were divided in 3 different types: the wines with oak wood tannins "Dialog", the wine with oak wood extract 0.15 g/l and especially control wine had more floral and fruity aromas. Contrary, the wines with control enological tannin, concentration 0.095 g / 0.15 g/l had smoked and spicy aromas. This wines also had good astringency and good balance. Other wines with oak wood extract in dose 0.19 g/l and 0.225 g/l were with more intense violet color, had good body, higher acidity, good balance in aroma and were appreciated with a good overall assessment.

ÍNDICE

| | |
|------------------------------------------------------------------------|------------|
| Agradecimentos..... | III |
| Resumo | IV |
| Abstract | V |
| Extended summary | VI |
| Lista de abreviaturas | 1 |
| Lista de Quadros | 2 |
| Lista de Figuras | 3 |
| 1.Introdução | 4 |
| 2.Revisão bibliográfica..... | 5 |
| 2.1. Madeira e o papel dela em contacto com o vinho..... | 5 |
| 2.1.1. Composição química da madeira de carvalho | 5 |
| 2.1.1.1 Compostos Macro moleculares..... | 6 |
| 2.1.1.2. Compostos extraíveis | 7 |
| 2.2 Compostos fenólicos do vinho..... | 10 |
| 2.2.1 Taninos | 10 |
| 2.2.2 Antocianinas..... | 11 |
| 2.2.3 Fenóis não flavonóides..... | 12 |
| 2.2.3.1. Ácidos fenólicos | 12 |
| 2.3. Modificações químicas durante envelhecimento do vinho..... | 13 |
| 2.3.1 Condensação e polimerização dos taninos..... | 13 |
| 2.3.2 Reações de copolimerização de polifenóis..... | 14 |
| 2.3.3. Outras modificações químicas..... | 16 |
| 2.4.Alternativas de madeira..... | 16 |
| 2.4.1. Legislação sobre uso alternativas de madeira. | 17 |
| 2.4.2 Aparas de madeira..... | 18 |
| 2.4.3 Outras alternativas. | 18 |
| 2.4.4 Taninos enológicos..... | 19 |
| 2.4.5 Propriedades químicas dos taninos enológicos..... | 20 |
| 2.4.5.1 Propriedade de estabilizar antocianinas (cor)..... | 20 |
| 2.4.5.2 Propriedade de combinação com compostos á base de enxofre..... | 21 |
| 2.4.5.3 Propriedade de eliminar as proteínas..... | 21 |

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

| | |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.4.5.4 Propriedade de antioxidante..... | 21 |
| 2.4.5.5 Propriedade de eliminar os metais..... | 21 |
| 2.4.5.6 Propriedades biológicas. | 21 |
| 2.4.6 Propriedades sensoriais de taninos..... | 22 |
| 2.4.6.1 Efeito na cor do vinho..... | 22 |
| 2.4.6.2 Efeito no amargor e na adstringência do vinho..... | 22 |
| 3. Objetivos..... | 25 |
| 4. Materiais e Métodos..... | 26 |
| 4.1 Vinho. | 26 |
| 4.2 Taninos elagicos. | 26 |
| 4.2.1 Tanino Enuar „ Dialog” | 26 |
| 4.2.2 Extrato de carvalho „ Dialog”..... | 26 |
| 4.2.3 Tanino enológico testemunha..... | 27 |
| 4.3. Análise Físico-Química..... | 27 |
| 4.3.1. Análise química geral..... | 27 |
| 4.3.2 Intensidade da cor..... | 28 |
| 4.3.3. Tonalidade | 29 |
| 4.3.4 Pigmentos Totais..... | 29 |
| 4.3.5 Pigmentos poliméricos..... | 29 |
| 4.3.6 Índice de Polimerização dos Pigmentos..... | 29 |
| 4.3.7 Antocianas coradas..... | 29 |
| 4.3.8 Antocianas totais..... | 30 |
| 4.3.9 Grau de Ionização das Antocianas..... | 30 |
| 4.3.10 Fenóis totais..... | 30 |
| 4.3.11 Análise tricromática (CIELab)..... | 30 |
| 4.3.12 Análise sensorial..... | 31 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 32 |
| 5.1. Caracterização inicial do vinho..... | 32 |
| 5.2. Influência de adição de taninos enológicos nas características do vinho | |

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| tinto..... | 33 |
| 5.2.1 Fenóis totais..... | 33 |
| 5.2.2. Intensidade e tonalidade da cor..... | 34 |
| 5.2.3. Antocianinas. | 36 |
| 5.2.4. Pigmentos poliméricos e totais e Índice de polimerização..... | 38 |
| 5.2.5. Análise estatística dos dados..... | 40 |
| 5.2.6. Componentes da cor determinados através de Análise Cielab do vinho..... | 40 |
| 5.3. Análise sensorial..... | 42 |
| 6. Conclusão..... | 47 |
| 7. BIBLIOGRAFIA..... | 48 |
| 8. ANEXOS..... | 53 |

LISTA DE ABREVIATURAS

A420 – Absorvência a 420nm

A520 – Absorvência a 520nm

A620 – Absorvência a 620nm

A520^{SO2} – Absorvência a 520nm na presença de SO₂

A520^{HCL} – Absorvência a 520nm na presença de HCL

A280 – Absorvência a 280nm

EH - potencial redox

IPT –Índice de polifenóis totais

NIRS - Near Infrared Spectroscopy

PAC- proantocianidinas

VT₁ – ensaio em branco de vinho tinto no dia de 20.05.2013

VT₂ – ensaio em branco de vinho tinto no dia de 21.06.2013

A₁- ensaio com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l

A₂ - ensaio com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l

A₃ - ensaio com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l

E₁ - ensaio com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l

E₂ - ensaio com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l

E₃ - ensaio com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l

T₁ – ensaio com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l

T₂ – ensaio com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l

T₃ – ensaio com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l

CVE - Cor vermelha

CVI - Cor violeta

CC - Cor castanha

AFR - Aroma frutado

AFL - Aroma floral

ABA - Aroma baunilha

ABO - Aroma boise

AT - Aroma torrado

AF - Aroma fumé

AES- Aroma especiaria

LISTA DE QUADROS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Quadro 1 – Principais Constituintes da Madeira | 5 |
| Quadro 2 – Alguns compostos voláteis extraídos da madeira, respetivos descritores e níveis de percepção sensorial presentes em vinhos conservados em madeira..... | 9 |
| Quadro 3 - Caracterização inicial do vinho..... | 33 |
| Quadro 4 – Fenóis totais..... | 34 |
| Quadro 5 – Intensidade e tonalidade da cor do vinho..... | 35 |
| Quadro 6 – Antocianas totais, coradas e o índice de ionização..... | 37 |
| Quadro 7 – Pigmentos poliméricos, pigmentos totais e o índice de polimerização..... | 38 |
| Quadro 8 - Análise Cielab..... | 41 |
| Quadro 9 - Valores das diferenças entre as cores..... | 41 |
| Quadro 11 - Pontuações médias e os desvio padrão da avaliação sensorial..... | 43 |
| Quadro 12. Resultado da análise fatorial referente a prova dos vinhos em estudo..... | 44 |
| Quadro 13. Matriz de componentes principais extraídos referentes aos parâmetros avaliados..... | 45 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Estrutura química das antocianinas..... | 12 |
| Figura 2 – Produto de condensação de malvidina com vinil fenol..... | 14 |
| Figura 3 – Produtos de adição A-T..... | 15 |
| Figura 4 - Produto de adição do tipo T-A..... | 15 |
| Figura 5 - Algumas estruturas químicas de taninos..... | 20 |
| Figura 6 - Índice de Fenóis totais..... | 34 |
| Figura 7 - Fenóis totais em ácido gálico..... | 35 |
| Figura 8 - Intensidade da cor..... | 36 |
| Figura 9 - Tonalidade da cor..... | 36 |
| Figura 10 - Antocianinas totais..... | 37 |
| Figura 11 - Antocianinas coradas..... | 37 |
| Figura 12 - Índice de ionização..... | 37 |
| Figura 13 - Pigmentos poliméricos..... | 39 |
| Figura 14 - Pigmentos totais..... | 40 |
| Figura 15 - Índice de polimerização..... | 40 |
| Figura 16 - Distribuição espacial dos parâmetros em estudo tendo em conta as componentes extraídas..... | 46 |
| Figura 17 - Localização dos vinhos no plano..... | 47 |

1. Introdução

A vinificação é um ramo importante da agricultura mundial e da economia mundial.

A produção do vinho não implica só o processo tecnológico também implica os fatores económicos e ambientais, as preferências do consumidor, os fatores culturais e legislativos. Por isso não é fácil fazer um vinho exatamente como o produtor quer, existem riscos de não poder vender esse vinho. Por causa do elevado preço do vinho ou do marketing “mal feito” ou por falta de preferência dos consumidores por esse tipo de vinho.

A maioria dos consumidores são aqueles que preferem vinhos baratos e bons, mas cada consumidor aprecia de forma diferente um vinho em função das suas preferências. Dentro dos consumidores existem preferências por vinhos mais novos, mais velhos, brancos, tintos, adstringentes, que alguns não preferem, com mais acidez ou menos acidez, com madeira ou sem madeira, etc.

Para satisfazer a maioria dos consumidores com vinhos de qualidade e com preço acessível, deve-se manter ou aumentar a qualidade do vinho e manter ou diminuir o custo da produção.

Muitas vezes, a produção do vinho está associado com o uso das barricas de madeira, por causa da história da produção do vinho e por causa das características organolépticas do vinho envelhecido em madeira. Mas o uso de barricas de madeira traz elevados custos de produção, precisa de muito espaço, existem riscos de contaminações microbiológicas, é mais difícil controlar a temperatura do vinho. Por isso, já a alguns anos, apareceram alternativas de barricas de madeira como aduelas, aparas, pó, que torna-se um aproveitamento de madeira que não seria utilizável em tanoaria, tais como restos de madeira das barricas, árvores com pequenos diâmetros ou defeitos físicos impróprios para o fabrico de barricas. Uma destas alternativas em forma de pó que são os taninos de madeira permitem produzir vinhos parecidos com aqueles envelhecidos em barricas mas com menos custos, e com mais possibilidades de controlar o vinho.

O presente estudo foi elaborado no âmbito da conclusão da fase de Dissertação do Mestrado em Viticultura e Enologia. O estudo ambiciona avaliar influência sobre os compostos fenólicos e análise sensorial do vinho das alternativas de madeira durante 1 mês. As alternativas de madeira utilizadas são: um tanino enológico testemunha, tanino e extrato de madeira de carvalho „Dialog”.

2. Revisão bibliográfica.

2.1. Madeira e o papel dela em contacto com o vinho.

2.1.1. Composição química da madeira de carvalho

A madeira é constituída por três fases diferentes: água (45%), gás (20%) e matéria seca (35%) (Canas, 2003). Conforme o quadro 1, dentro da matéria seca podem-se distinguir compostos de baixa massa molecular (elementos extraíveis e minerais, que contribuem para o enriquecimento organoléptico e qualitativo dos vinhos (Dias, 2008)) e compostos de elevada massa molecular (polissacáridos (celulose e hemicelulose), lenhina, proteínas e pectinas).

Quadro 1. Principais Constituintes da Madeira (Maria Teresa Metelo Dias, 2008)

| | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Macromoléculas: constituintes das paredes celulares das células da madeira | Celulose | |
| | Hemicelulose | |
| | Lenhina | |
| Moléculas Extraíveis: todos os outros compostos que não macromoléculas existentes na madeira ou resultantes do seu tratamento térmico | Compostos Fenólicos | Taninos condensados |
| | | Taninos elágicos |
| | | Taninos gálhicos |
| | | Ácidos Benzóicos (gálhico, vanílico, siríngico) e Ácidos Cinâmicos (p-cumárico, ferúlico, cafeico) |
| | | Aldeídos Benzóicos (vanilina, siringaldeído) e Aldeídos Cinâmicos (coniferaldeído, sinapaldeído) |
| | | Álcoois (eugenol, guaiacol, 4-Metilguaiacol, 4-vinilguaiacol) |
| | | Cumarinas (umbeliferona, escopoletina, esculetina) |
| | | Fenilcetonas |
| | | Flavonóis |
| | Compostos Furânicos | Furfural, 5-metilfurfural, 5-hidroxi-metil-furfural |
| | Lactonas | P-Metil-γ-octalactona |
| | Derivados Pirânicos | Maltol, Cicloteno, Isomaltol |
| | Compostos Terpénicos | Vários |

A variabilidade da composição da madeira está relacionada, do ponto de vista quantitativo e qualitativo, com a espécie botânica, a origem geográfica, condições edafoclimáticas e tratamentos

silvícolas. Relativamente à espécie botânica, Cadahía (2008) refere que há uma grande diferença entre o carvalho americano (*Q. alba*) e o europeu (*Q. petraea*, *Q. faginea*, *Q. robur*, *Q. pyrenaica*, *Q. frainetto*). O carvalho americano é mais denso, mais resistente e tem maior porosidade e permeabilidade que o carvalho europeu. A composição química também difere, sendo que o carvalho americano é mais rico em compostos voláteis e em derivados da degradação da lenhina, mas muito pobre em taninos.

2.1.1.1 Compostos Macro moleculares

De acordo com Cadahía (2008), a celulose corresponde a 40-50%, a hemicelulose a 20-35% e a lenhina a 25-35%. Estes compostos transmitem à madeira características físicas e mecânicas como a resistência à tração (celulose) e à compressão (lenhina). São substâncias insolúveis, no entanto alguns dos seus monómeros podem ser parcialmente extraídos em soluções hidroalcoólicas como o vinho (Pérez-Coelho *et al*, 2009).

A celulose é o constituinte vegetal mais abundante na madeira. É um homopolímero linear constituído por unidades de β -D-glucopirranose ligadas por pontes glicosídicas. Devido à forte tendência para pontes de hidrogénio intra e intermolecular, feixes de moléculas de celulose agregam-se a micro fibrilas, que formam uma estrutura altamente ordenada (cristalina) ou regiões menos ordenadas (amorfa). A estrutura firme de fibra criada por pontes de hidrogénio, resulta nas propriedades da celulose tais como, resistência à tração e insolubilidade na maioria dos solventes (Sjöström e Alén, 1999). O aquecimento da celulose (durante o processo de queima) leva à produção de aldeídos furânicos. As hexoses que fazem parte da constituição química da celulose (ex: glucose), conduzem à formação de hidroximetil-5-furfural e de metil-5-furfural.

As hemiceluloses constituem um grupo heterogéneo de polissacáridos que são biossintetizados por diferentes frações de celulose. Tal como a celulose, a hemicelulose participa na estrutura base das paredes celulares. No seu estado nativo é normalmente amorfa e o seu grau de polimerização está entre 200 e 300. Para além da presença de unidades principais de monossacarídeos (D-glucose, D-manose, D-galactose, L-xilose e L-arabinose), estão presentes resíduos de ácido urónico, dos quais, o 4-O-metilglucorónico predomina (Sjöström e Alén, 1999), constituindo cerca de 10% do carvalho da espécie *Quercus alba* e 7 a 12% do carvalho da espécie *Quercus robur* (O'Dwyer, 1934).

A lenhina é um polímero tridimensional maioritariamente formado por copolimerização de dois álcoois fenil propanóicos: o álcool coniferílico e o álcool sinapílico. A lenhina está maioritariamente presente nas células da parede celular e por isto, confere impermeabilidade e rigidez à parede celular e desempenha um papel preponderante no suporte e condução.

Por degradação térmica, química ou biológica origina aldeídos benzóicos (vanilina e siringaldeído) e aldeídos cinâmicos (coniferaldeído e sinapaldeído) que são muito importantes no desenvolvimento de aromas no vinho (Masson *et al.*, 1996).

2.1.1.2. Compostos extraíveis

A quantidade de compostos extraíveis presentes na madeira, constituem entre 4 a 10% do peso seco (Cadahía, 2008) e têm grande influência nas propriedades e qualidades tecnológicas da madeira (Canas, 2003).

Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos são os compostos orgânicos extraíveis da madeira em maior abundância. A sua extração da madeira depende do potencial da mesma nesses compostos, das características do líquido extrator e das condições de extração (Belchior *et al.*, 2003). A concentração de compostos fenólicos constitui um dos mais importantes parâmetros de qualidade do vinho, dado terem um grande impacto sobre as características sensoriais de um vinho, especialmente cor e sabor (Souza Dias *et al.*, 2010).

Estes compostos assumem grande importância em virtude do seu envolvimento nos potenciais efeitos benéficos para a saúde humana, como ação anti-inflamatória, inibição da agregação plaquetária e antimicrobiana, actividade antioxidante (Barreiros *et al.*, 2006) e proteção contra a doença arterial coronariana, porque as suas propriedades antioxidantes atrasam o início da aterosclerose e regulam tendências trombóticas (Frankel *et al.*, 1993).

A fim de otimizar a concentração em compostos fenólicos, nomeadamente na qualidade de barricas de madeira, tem de haver um controle da temperatura e do tempo da operação tecnológica, queima. O tempo tem um papel secundário em comparação com a temperatura, sendo que a tendência é a fração fenólica aumentar com a temperatura de queima ao longo do tempo (Canas, 2003). Este efeito deriva essencialmente do aumento das concentrações de ácido elágico e de aldeídos fenólicos, consequência da degradação de taninos elágicos e lenhinas respetivamente.

Taninos de madeira

O termo "*Tanino*" etimologicamente vem do celta antigo, "*tann*", significa carvalho, uma fonte típica de taninos como agentes para converter peles de animais de couro ("bronzeamento") devido a sua capacidade de interagir com as proteínas e precipitar as proteínas encontradas na pele animal (Hagerman 2002).

Os taninos hidrolisáveis, caracterizam-se por serem facilmente hidrolisáveis por via enzimática e química. Encontram-se principalmente na madeira de carvalho, castanheiro e outras espécies vegetais. Fazem parte deste grupo os taninos gálicos e os taninos elágicos, que, após hidrólise ácida, libertam respetivamente o ácido gálico e o ácido elágico.

Os **taninos** são um grupo de polifenóis que têm a propriedade de reagir com os sais de ferro e são capazes de se combinar com proteínas e polissacáridos, o que determina o seu poder adstringente e a sua capacidade de inibição enzimática. São moléculas anfífilas com alta reatividade, têm uma variada gama de estruturas, e são frequentemente encontrados em matrizes com outras moléculas fenólicas contendo grupos funcionais semelhantes. Podem ser classificados em dois grupos: taninos condensados ou prontocianidinas e taninos hidrolisáveis. Taninos hidrolisáveis incluem taninos gálicos e elágicos, que são polímeros de D-glucose e do ácido gálico, polímeros de glucose e de ácido elágico, ácido gálico e / ou ácido hexahydroxydiphenic (Hagerman 2002). Os taninos hidrolisáveis não são estáveis em solução hidroalcoólica e podem ser facilmente hidrolisados por ácidos e bases, ou enzimaticamente para formar o ácido gálico ou elágico (Puech *et al.* 1999). A estrutura destes compostos é constituída por uma cadeia glicosídica linear, em que os grupos hidroxilo se encontram esterificados com funções carboxílicas dos grupos hexahidroxidifénicos e

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

nonahidroxitrifénicos. Pode ainda existir um poliálcool em C5, no carbono C1 da glucose, sendo considerado um açúcar residual. Quando sujeitos a hidrólise originam ácido dihidroxidifenílico, que se transforma em ácido elágico (Gross 1992).

O ácido elágico, presente no vinho, provém do contacto do vinho com madeira ou da adição de taninos enológicos, sendo que, o ácido gálico faz parte da constituição das películas e das sementes, mas pode estar também presente no vinho por meio de taninos enológicos ricos em taninos gálicos (Maçanita, 2007).

Os taninos elágicos, inicialmente identificados por Mayer et al. (1967), são constituídos por uma cadeia glicosídica, estando os grupos hidroxilo esterificados com funções carboxílicas dos grupos hexahidroxidifénicos e nonahidroxifénicos, podendo ainda existir um poliálcool em C5, no carbono C1 da glucose. Atualmente conhecem-se oito diferentes taninos elágicos, sendo quatro monómeros (vescalagina, castalagina, grandinina e roburina E) e quatro dímeros (roburinas A,B, C e D).

Dentro dos taninos elágicos, os monómeros isómeros de vescalagina e castalagina são aqueles que são encontrados em maior quantidade no carvalho, sobretudo em *Quercus petraea* e *Quercus robur* (Vivas et al., 1996). Também Jordão et al. (2005) confirma que a vescalagina e a castalagina foram, os taninos elágicos, medidos em maior quantidade, seguidos pelas grandininas (monómeros associados à lioxose) e roburina E (monómero associado à xilose), enquanto a roburina D (dímero) foi o tanino elágico menos detetado em todo o processo de extração.

Num estudo realizado por Jordão et al. (2007), sobre a composição em taninos elágicos de espécies de madeira de carvalho português (*Quercus pyrenaica*) comparada com outras espécies botânicas (carvalho francês, *Q. petraea*, e americano, *Q. alba*), conclui-se que o carvalho português tem uma maior concentração de taninos elágicos e ácido elágico, seguido pelo carvalho francês e americano. Também Cabrita et al. (2010) conclui que as aparas de carvalho francês apresentam-se genericamente mais ricas em ácido elágico do que as aparas de carvalho americano. Belchior et al. (1998) demonstram que a espécie portuguesa confere maior quantidade de substâncias extratáveis e de taninos elágicos dos que as espécies francesas *Q. robur* e *Q. sessiflora*.

A temperatura é um factor de grande influência na evolução dos taninos elágicos e do ácido elágico. Uma degradação menos acentuada destes compostos é acompanhada de baixas temperaturas de extração (Jordão et al., 2005).

Os **ácidos fenólicos** caracterizam-se por terem um anel benzénico, um grupo carboxílico e um ou mais grupos de hidroxila e/ou metoxila na molécula. Os ácidos fenólicos são divididos em dois grupos:

- Ácidos benzóicos, com sete átomos de carbono (C₆-C₁), são os ácidos fenólicos mais simples encontrados na natureza.
- Ácidos cinâmicos, com nove átomos de carbono e estrutura C₆-C₃. (Salvador 2011)

Os **aldeídos fenólicos** dividem-se em aldeídos benzoicos (vanilina, siringaldeído) e cinâmicos (coniferaldeído, sinapaldeído). Podem ser classificados segundo dois critérios: a) pelo número de átomos de carbono, em benzoicos, com estruturas C₆-C₁ (C₇) e em cinâmicos, com estruturas em C₆-C₃ (C₉); b) pelo número de grupos metoxilo, em guaiacilo (monometoxilados) – vanilina e coniferaldeído, e em siringilo (bimetoxilados)- siringaldeído e sinapaldeído. No quadro 2 são indicados alguns compostos voláteis extraídos e os níveis de perceção.

Os aldeídos fenólicos podem encontrar-se na forma livre ou ligados à lenhina da parede celular. Derivam da fragmentação da lenhina através de reações de hidrólise, de pirólise e de oxidação (Pérez-Coelho et al., 2009).

Quadro 2 – Alguns compostos voláteis extraídos da madeira, respectivos descritores e níveis de percepção sensorial presentes em vinhos conservados em madeira.

| Compostos | Nível de percepção (mg/L) | Descritores Sensoriais |
|-----------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| Furfural | 15 | Caramelo, amendoa |
| Metil-5-furfural | 16-45 | Caramelo, acetona, amêndoa amarga |
| <i>Trans</i> - β metil- γ -octalactona | 0.067-0.11 | Noz de coco, noz verde, madeira |
| <i>Cis</i> - β metil- γ -octalactona | 0.046-0.79 | Noz de coco, madeira, vegetal |
| Vanilina | 0,032-0,065 | Baunilha |
| Guaiacol | 0.02-0.075 | Fumo |
| Eugenol | 0.015-0.5 | Cravinho |
| Etil-4-guaiacol | 0.047-0.14 | Fumo, madeira |
| Fenol | 5.5-25 | Especiaria |
| m-Cresol | 0.065-0.38 | Farmácia |
| Seringaldeido | 50 | Pimenta, especiaria |

Boidron *et al.* (1988); Chatonnet *et al.* (1992); Chatonnet (1995); Wilkinson *et al.* (2004).

Compostos Furânicos

Os aldeídos furânicos são as principais substâncias que derivam dos polissacáridos, sendo que resultam essencialmente da termo degradação dos açúcares. As hexoses (constituintes da celulose) originam o 5-hidroximetilfurfural e o 5-metilfurfural, enquanto as pentoses (constituintes das hemiceluloses) originam o furfural (Hodge, 1967).

Compostos Terpênicos

Fazem parte desta categoria os terpenos e todos os seus compostos derivados. Estes compostos têm aromas interessantes a flores e por vezes a frutas.

Diversos tipos de derivados terpênicos foram identificados nas uvas, a maioria deles do tipo mono terpênicos, e entre estes, basicamente álcoois e aldeídos. A persistência desses compostos a partir da uva até o vinho vai ser influenciada pelas condições de vinificação. Tendem a aumentar através de técnicas de maceração das partes sólidas ou através da libertação de precursores glicosilados, e a diminuir por altas temperaturas ou por oxidações, (Salvador 2011).

Outros Compostos

Existem compostos com aromas muito interessantes a tabaco e a madeira (“woody”) denominados norisoprenóides (Peréz-Coelho *et al*, 2009). As estruturas de norisoprenóides mais importantes nas madeiras europeias são o 3-oxo- α -ionol, 4-oxo- β -ionol, e o blumenol C. Os dois isómeros (cis/trans) da 9-hidroxi-4,6-megastigmadieno-3-ona ou 3-oxo-retro- α -ionol foram apenas encontrados nas madeiras de carvalho americano (Caldeira, 2004).

Dentro das lactonas, a mais estudada é a β -metil- γ -octalactona, responsável pelo aroma característico de madeira nobre (“boisé”) e de coco. O carvalho americano, em geral o mais rico em β -Metil- γ -octalactona (também designada de “whisky” lactona), caracteriza-se pelo desenvolvimento de notas aromáticas, tipo coco, mais marcadas que no carvalho francês. Com efeito, o impacto rápido das madeiras americanas, no perfil organoléptico dos vinhos, pode conduzir a excessos: aromas de seiva, arborizada ou torrado, demasiado intenso, grande volume no início de boca seguido de forte secura (Verdier *et al*, 2007).

As concentrações em whisky lactona e taninos elágicos (substâncias nativas do carvalho), podem ser explicadas pela degradação destes compostos pelo calor durante a tosta da madeira e pela extração destes durante o contato com o vinho. Com isto, Prida *et*

Puech (2008), demonstram que a baixa concentração de taninos elágicos comparativamente com a whisky lactona deve-se à sensibilidade destes a altas temperaturas, sendo que a whisky lactona é mais resistente. Concluem também que a extração do vinho pode justificar esta diferença, na medida em que os taninos elágicos apresentam um comportamento altamente hidrofílico.

2.2 Compostos fenólicos do vinho

A maior parte dos solutos presentes no bago de uva à vindima, contribuem para a composição do vinho em proporção à sua quantidade no fruto. No entanto, muitos dos compostos fenólicos estão localizados em tecidos específicos da película e grainhas, e dada a sua extração diferencial, a sua representação no vinho pode não refletir a sua abundância no bago à vindima. Os viticultores reconhecem que os compostos fenólicos presentes nos bagos de uva são parâmetros importantes de qualidade dada a sua contribuição em termos de cor, amargura e adstringência no vinho. No entanto, os teores totais de compostos fenólicos são maiores nas uvas que nos vinhos (Cabrita *et al.*, 2010). Os compostos fenólicos dividem-se em duas grandes classes, os flavonoides e os não flavonoides. Aos flavonoides pertencem as antocianinas, flavanóis, flavonóis, flavanonóis e as flavonas. Aos não flavonóides pertencem os estilbenos e ácidos fenóis (benzoicos e cinâmicos).

2.2.1 Taninos

Os taninos são polifenóis resultantes do metabolismo secundário de muitas plantas superiores, sendo que têm capacidade em complexar e a precipitar com as proteínas. Esta propriedade chave é considerada ser a responsável pela sensação a adstringência na boca (Herderich *et al*, 2005). Além disso, os taninos não são as únicas moléculas responsáveis pela adstringência do vinho. Por exemplo, os ácidos orgânicos são conhecidos há algum tempo por contribuir, não só para a acidez, mas também para a adstringência do vinho (Kallithraka *et al.* 1997; Noble, 1999).

De acordo com a sua estrutura, os taninos são divididos em duas classes de macromoléculas, taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Taninos condensados são macromoléculas formadas por polimerização de subunidades de 3-flavanol, tais como (+)-catequina, (-)-epicatequina, e / ou (-)-epigallocatequina e epicatequina-3-O-galato. Estes monómeros formam cadeias de comprimento variável e tem sido demonstrado que, quanto maiores os taninos da uva (tamanho expresso em GPM: grau médio de polimerização), maior é a sensação de adstringência para uma dada concentração (Vidal *et al.* 2003). O tamanho dos polímeros é normalmente descrito pelo grau de

polimerização (GP). O GP representa o número de moléculas 3-flavanol do polímero. GP80 significa que estão ligados 80 monómeros no tanino.

Os taninos condensados, ou proantocianidinas, são transferidos a partir das partes sólidas da uva (películas, grãos e engaços) para o mosto durante as operações de vinificação (Monagas *et al.*, 2003). No entanto, é importante notar, que os taninos são moléculas incolores da uva. Quando as uvas são esmagadas, os taninos começam a reagir com as antocianinas para formar pigmentos poliméricos (Herderich, 2005). A presença de grandes quantidades destes compostos em uvas e vinhos tintos, comparada com outros frutos e bebidas, trouxe interesses acrescidos para os enólogos (Sun *et al.*, 2001a).

Os taninos condensados caracterizam-se por libertar antocianidinas quando aquecidos em meio fortemente ácido, mediante ruptura de ligações C-C entre as unidades monoméricas (ligações interflavânicas). São exemplos a cianidina, libertada a partir de procianidinas e a delfinidina, libertada a partir de prodelfinidinas (Mano *et al.*, 1995). As procianidinas são polímeros de catequina e epicatequina e as prodelfinidinas são constituídas por galocatequina e epigalocatequina. As proantocianidinas das uvas e dos vinhos são sobretudo procianidinas. De acordo com o aumento do seu grau de polimerização são definidas como dímeros, trímeros, oligómeros e polímeros.

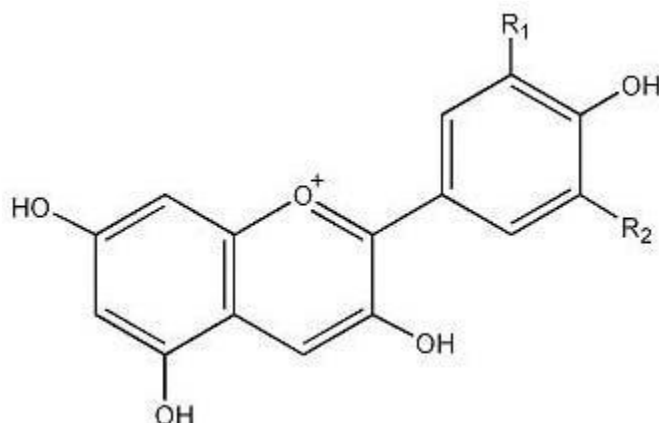
No caso do vinho tinto, a reação dos taninos com as antocianinas, responsável pela formação de pigmentos poliméricos e estabilização da cor do vinho, é de particular interesse. Uma pesquisa recente confirmou que uma grande parte dos pigmentos poliméricos é formada a partir de antocianinas e taninos durante a fermentação alcoólica, e que a concentração de pigmentos poliméricos no vinho tinto permanece praticamente inalterada após a conclusão da fermentação maloláctica (Eglinton *et al.*, 2004).

2.2.2 Antocianinas

As antocianinas estão localizadas principalmente na película da uva, com exceção das castas tintureiras que também contêm antocianinas na polpa. Este grupo constitui os pigmentos vermelhos das uvas e dos vinhos. Representam uma parte muito importante quer quantitativamente quer qualitativamente dos flavonóides das uvas das castas tintas.

Têm capacidade para se combinar com os taninos (tanto com os já existentes no vinho como com o taninos libertados da madeira) e desta forma induzir à estabilidade da cor.

As antocianinas identificadas na película da uva e em vinhos da *Vitis vinífera* são os 3-O-monoglucósidos e os 3-O-monoglucósidos acetilados as cinco principais antocianidinas: delfinidina, cianidina, petunidina, peonidina e malvidina. Estas diferem umas das outras pelo número e posição dos grupos hidroxilo e metoxi, localizados no anel B da molécula (Figura 1).



Delfinidina R1=OH | R2=OH
Cianidina R1=OH | R2=H
Petunidina R1=OCH3 | R2=OH
Peonidina R1= OCH3 | R2=H
Malvidina R1= OCH3 | R2= OCH3

Figura 1. Estrutura química das antocianinas.

Existem quatro tipos de estruturas antocianicas em equilíbrio, em meio ácido ou neutro: o catião flavílio (vermelho), a anidrobases (azul), a pseudobase carbinol (sem cor) e a forma chalcona (sem cor) (Brouillard, 1982).

2.2.3 Fenóis não flavonóides

Os compostos não flavonóides compreendem os ácidos fenólicos, benzoicos e cinâmicos, e outros derivados fenólicos como os estilbenos.

São os compostos fenólicos mais importantes nos vinhos brancos dado encontrarem-se maioritariamente na polpa das uvas. Embora não tenham um papel directo no gosto dos vinhos, participam no aparecimento de fenóis voláteis com consequentes alterações aromáticas (Cabrita *et al.*, 2010).

2.2.3.1. Ácidos fenólicos

Os ácidos fenólicos englobam os ácidos benzoicos (estrutura C₆-C₁) e cinâmicos (C₆-C₃).

Os ácidos benzoicos mais importantes são os ácidos vanílico, siríngico e salicílico, que se encontram ligados às paredes celulares e, principalmente o ácido gálico que se encontra sob a forma de éster dos flavanóis.

Os ácidos cinâmicos encontram-se na uva, combinados com o ácido tartárico na forma de monoésteres (ácidos hidroxicinamil tartáricos). Os que se revelam com maior importância são os ácidos ferrúlico, p-cumárico e o cafeico. Estes compostos, ricos em grupos hidroxil, são as primeiras substâncias fenólicas a serem oxidadas pelas enzimas fenoloxidasas, nas respetivas quinonas, contribuindo com grande importância para os fenómenos de acastanhamento. Através de reações que envolvem as quinonas, ocorre o aparecimento de compostos, com colorações que variam do amarelo ao castanho, nos mostos, (Salvador, 2011).

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

Os estilbenos são constituídos por dois anéis benzénicos ligados por uma ligação étano. O mais abundante é o resveratrol (trans-3,5,4"-trihidroxiestilbeno), substância largamente encontrada na película de uva vermelha. As fontes mais ricas em resveratrol são as uvas de *Vitis vinífera*, *V. labrusca* e *V. muscadine* que são usadas no fabrico de vinhos. Este composto é conhecido há muito tempo na terapêutica Oriental, sendo que é usado no tratamento de arteriosclerose, de doenças inflamatórias e alérgicas (David *et al.*, 2007).

2.3. Modificações químicas durante envelhecimento do vinho.

O processo de envelhecimento do vinho é vulgarmente utilizado em enologia, conduzindo a um incremento na qualidade do produto final. A madeira utilizada durante este processo apresenta capacidade para introduzir modificações físico-químicas e sensoriais no vinho, resultantes da extração e transformação de diversos compostos da madeira, contribuindo para o aumento da complexidade organoléptica dos vinhos (PÉREZ-MAGARIÑO *et al.*, 2009).

Durante o envelhecimento, o vinho sofre várias transformações físico-químicas entre quais dos mais importantes são os processos descritos por Tîrdea *et al.* (2002):

2.3.1 Condensação e polimerização dos taninos

Moléculas de monómeros constituem taninos procianidínicos (catequina, epicatequina), sob a ação de peróxidos estão unidos um ao outro por tipo de ligação C-C, para a libertação de iões de hidrogénio (prótons). Desprotonizados tornam mais monómeros reativos e iniciam reações de condensação e polimerização.

A condensação é realizada entre as moléculas de catequina que estão unidas por ligações interflavónicas C₄-C₈ ou C₄-C₆ e catequinas condensadas podem ser mescladas com outro monómero. Verificou-se que a epicatequina é mais ativa do que a catequina em reações de condensação e polimerização dos taninos (De Freitas, 1995). O grau de condensação é diferente, resultando em dímeros, trímeros, tetrámeros, etc.

A condensação oxidativa de procianidínicos taninos em vinhos tintos, determina o aumento no peso molecular dos taninos. Nos vinhos novos, em que os taninos têm um baixo grau de condensação, o peso molecular médio é igual a 700. Nos vinhos velhos, os taninos têm um elevado grau de condensação e o peso molecular médio é igual a 4000. À medida que avançou o grau de condensação e o peso molecular aumenta, os taninos do vinho alteram as suas características:

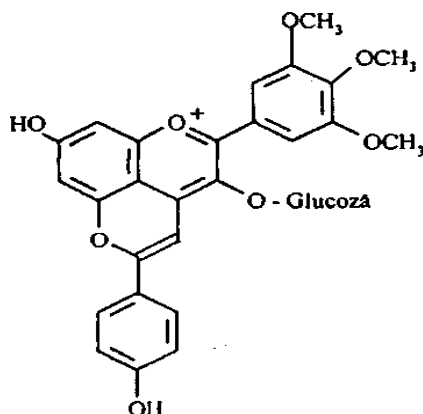
- Desaparece a adstringência e o amargor específico dos taninos monoméricos e diméricos devido a efeitos estéricos das reações de condensação e de polimerização;
- Mudam as características do tanino da formação da precipitação com as proteínas do vinho, uma vez que se reduz a possibilidade de os grupos hidroxilo formarem ligações de hidrogénio com os grupos amino da proteína;
- as moléculas de taninos atingem o tamanho dos colóides e sob ação de forças eletrostáticas começam a floculação e, em seguida, sedimentam.

Outras reacções de condensação. A condensação das antocianinas com 4-vinilfenol é realizada por ciclização entre as posições 4 e 5 das antocianinas e da ligação dupla do vinilfenol (Figura 1.1). O

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

composto resultante tem cor laranja, tem estabilidade e resistência a SO₂, o que confirma a substituição de C4 das antocianinas (Fulcrand, et al., 1996). E outras moléculas de condensação pode ser formadas por um mecanismo semelhante, na base das antocianinas e diversos produtos do metabolismo da levedura, em particular aldeídos (etanal)

Figura 2. Produto de condensação de malvidina com vinilfenol

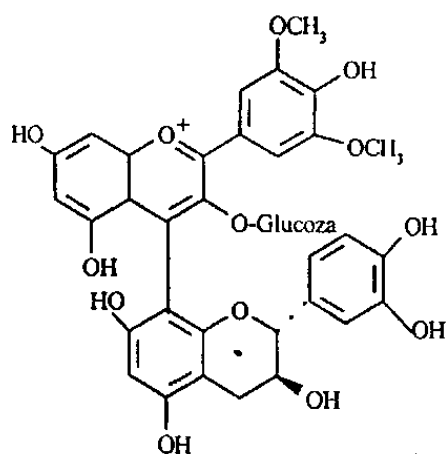


2.3.2 Reações de copolimerização de polifenóis.

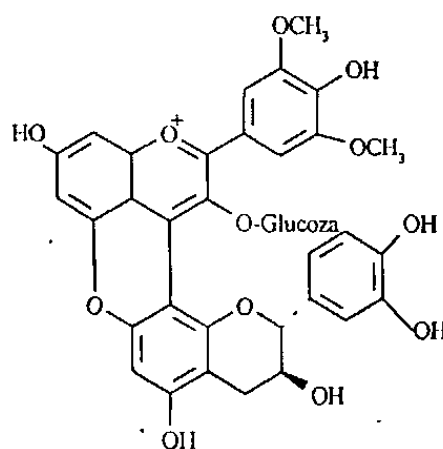
Durante

a maturação e o envelhecimento de vinhos tintos, a cor muda gradualmente de vermelho-púrpura para vermelho-tijolo. Esta mudança de cor não pode ser atribuída exclusivamente à oxidação dos taninos. No vinho acontecem reações de copolimerização entre compostos polifenólicos derivados de uvas (antocianinas e taninos), com a formação de novas espécies moleculares. A copolimerização é baseada nos mecanismos químicos de adição.

A adição do tipo de antociana-tanin (A-T). Neste caso, a antociana tem um papel como eletrofílico e tanino de nucleofílico. Antociana livre em forma de flaviílio reage num local electronegativo como C6 ou C8 do flavonol (tanino), para formar um produto de adição. À medida que a reação progride, o equilíbrio entre o flaviílio e a base semiacetal move-se para o catião flaviílio, dando uma maior estabilidade ao composto colorido obtido. Estruturas hipotéticas para produtos de adição A-T são as seguintes:



(după Baranovski D. și Nagel W., 1983)



(după Timberlake F. și Bridle P., 1976)

Figura 3. Produtos de adição A-T

A cor dos produtos da adição do tipo A-T é vermelho-alaranjado, intensa, pouco sensível a ação do dióxido de enxofre, adicionado ao vinho. A adição do tipo de tanino-antocianina (T-A). Assim, a reação deste tipo acontece só nos flavanóis poliméricos. Desta vez, o electrófilo é um carbocátion, resultado da quebra de ligações interflavônicas de tanino, que reagem com um C6 ou C8 da antocianina. A carga elétrica é localizada no C4 da estrutura carbocátion. Para os produtos de adição do tipo A-T foi estabelecida a seguinte estrutura hipotética:

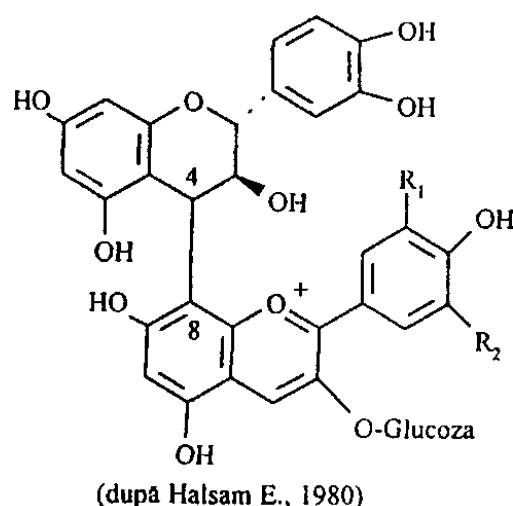


Figura 4. Produto de adição do tipo T-A

As reações de adição dos carbocátions com flavonóis geram novas moléculas de proantocianidóis. Os processos de quebra de ligações interflavônicas e de recombinação podem conduzir ao aumento do grau de polimerização dos proantocianidóis, ou em caso de excesso de monómeros, levam a diminuição do grau de polimerização.

2.3.3. Outras modificações químicas

A entrada de pequenas quantidades de oxigénio contribui para a polimerização oxidativa durante a maturação em barris de carvalho (Singleton, 1987). A oxidação de elagitaninos de madeira de carvalho produz peróxidos, que por sua vez oxida o etanol em acetaldeído, o que contribui para a formação de produtos da condensação de etil, antocianina-flavanflavan-3-ol. (Vivas & Glories 1996, Wildenradt & Singleton, 1974).

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

Os vinhos ricos em taninos e os vinhos tanizados desenvolvem uma maior resistência à alteração de cor pelo envelhecimento, as tonalidades alaranjadas ou amareladas são muito lentas a aparecer, mesmo em vinhos de castas consideradas pouco tanínicas e facilmente oxidáveis (Crespy, 2002). Em particular a transformação da cor violácea, característica dos vinhos jovens para os tons alaranjados dos vinhos velhos, está associada a reações entre as antocianinas das uvas e os taninos criando novos taninos polimerizados (Somers 1971).

(Jordão *et al.* 2008) relataram que durante 64 dias as quantidades de furfural, guaiacol, eugenol e vanilina, nas soluções de vinho modelo sofreram um declive contínuo. O ácido elágico e os derivados de carvalho, incluindo, possivelmente, elagitaninos, aumentam a velocidade de diminuição malvidina-3-glucósido, o que era menos pronunciada no caso de aldeídos voláteis investigados. Parece provável que alguns componentes de madeira de carvalho, incluindo o ácido elágico, têm um impacto sobre antocianinas e consequentemente aumentar a diminuição destes pigmentos.

2.4. Alternativas de madeira

Hoje em dia, não é fácil de adquirir os barris de madeira por causa do custo elevado, ocupam muito espaço e o tempo de utilização é curto. Por isso apareceram sistemas alternativos de envelhecimento, que adicionam fragmentos de madeira no vinho, sem utilizar os barris tradicionais. De facto, este é uma prática comum em alguns países vitivinícolas novos, como Chile, Argentina, África do Sul, Austrália ou os EUA. Lá há diferentes produtos de madeira que tornam possível estes sistemas alternativos de envelhecimento e também outros tipos de vinhos. Estes produtos diferem em tamanho, forma ou tosta, tipo de madeira utilizada. Por exemplo, os chips de carvalho tem diferentes formas: há as aparas tradicionais amplamente conhecidos como chips de carvalho, as partes de madeira em forma de "cubos" ou "grãos de carvalho", "pó de carvalho", "aparas de lápis" ou simplesmente "Granulados", que são peças de granulados, "dominó", com a forma de contadores de dominó, ou em pedaços quadrados, "blocos" ou "Segmentos". Todos esses sistemas visam uma melhoria na estrutura do vinho, pois eles favorecem reações e / ou combinações de antocianinas - taninos que garantem estabilidade de cor. Eles também imprimam sabor de madeira no vinho produzido pela transferência de compostos de madeira, tais como a vanilina, lactonas,..., e que indica um vinho em permanente contato com madeira. O produto final é determinado não só pelas características diferentes das porções adicionadas de carvalho de madeira, tais como a sua origem, tamanho, tosta, mas também através da dosagem utilizada, período de contato com vinho e oxigenação possível de vinho. (Del A`Lamo *et al.* 2008)

A utilização de aduelas, aparas, pó, e outros alternativos de carvalho, ou eventualmente de outras madeiras, para uso enológico, torna-se um aproveitamento de madeira que não seria utilizável em tanoaria, tais como restos de madeira das barricas, árvores com pequenos diâmetros ou defeitos físicos impróprios para o fabrico de barricas. Desta forma, têm-se realizado estudos sobre os processos de fabrico de aparas e de outros alternativos, com foco especial na redução do tempo de secagem, queima e optimização em função do tamanho do fragmento de madeira, além de seu comportamento quando incorporado nos sistemas alternativos de envelhecimento (Fernández de Simon *et al.*, 2010b).

2.4.1. Legislação sobre uso alternativas de madeira.

Foi a 20 de Dezembro de 2005 que a União Europeia autorizou o uso de alternativas de madeira na produção de vinho (CE 2165/2005), tendo sido regulamentada a designação e apresentação de vinhos tratados com alternativas de madeira de carvalho (CE 1507/2006). O primeiro uso de aparas de madeira foi em vinhos brancos, aos quais foram adicionadas durante a fermentação e mais tarde durante um pequeno período de tempo do envelhecimento. Este método aparece de forma a realçar castas neutras, sem aromas florais ou frutados (Pérez-Coello *et al*, 2009).

Os produtos de taninos exógenos também devem aderir a certas especificações químicas, tais como a concentração total de fenois e metais. Um nível mínimo de flavanol total, digallic conteúdo de ácido e escopoletina também é dado se os produtos devem ser classificados como de nutgall, de uva, ou de carvalho. Os taninos exógenos não podem ser utilizados como agentes de coloração e estes produtos não devem aumentar a absorvância a 520 nm (vermelho). Há limitações sobre a concentração de metais, tais como arsénio (<3 mg / kg), de ferro (<50 mg / kg), mercúrio (1 mg / kg) e chumbo (<5 mg / kg), assim como as especificações do máximo permitido teor de cinzas (4% em peso) de taninos exógenos. A rotulagem dos produtos deve indicar claramente a origem botânica, o solvente utilizado na extracção e conteúdo aproximado de fenois totais. (Versari *et al* 2012)

Taninos enológicos estão autorizados pela "Organisation Internationale de la Vigne et du Vin" (OIV) como clarificantes: por causa da sua afinidade para proteínas ligam-se e para evitar casse ferrica em vinhos (OIV 2012). De acordo com Galpin (2006), a adição de taninos é permitida na União Europeia (UE), África do Sul, EUA, Austrália e Nova Zelândia, embora com algumas diferenças entre esses países. Na África do Sul, a legislação para adicionar tanino requer que não seja "estrangeiro para vinho" (África do Sul 1990). Austrália e Nova Zelândia permitem tanino como aditivo (Nova Zelândia também permite a adição de extrato de película de uva), enquanto que a UE permite usar taninos como clarificantes do mosto e do vinho (Anexo 1, ponto 10) e para adicionar no vinho (Anexo 1, ponto 25) Comissão Europeia (2009)

Taninos enológicos também são permitidos na produção de vinho orgânico na Austrália (Australian Certified Organic Standard 2010) e na UE, com a recomendação de que deve ser taninos derivados de matéria-prima orgânica (Comissão Europeia 2012).

Existem várias reivindicações anexadas a gama vasta de taninos comerciais disponíveis para a indústria do vinho, o qual incluem: (i) melhorar aroma / sabor de vinho, (ii) proteínas precipitar proteínas, (iii) inibir a atividade de lacase; e (iv) estabilizar a cor de vinho tinto, aumentando assim o potencial de envelhecimento, eventualmente em combinação com micro-oxigenação e uma diminuição de aromas de redução. (Bautista *et al* .2005, Obradovic *et al*. 2005)

2.4.2 Aparas de madeira.

Aparas de madeira são fragmentos de madeira que colocadas em vinho podem imprimir ao vinho as mesmas características organolépticas como vinho envelhecido em baricas de madeira. Elas são classificadas em função do tamanho, tosta e origem de madeira.

As características sensoriais do vinho dependem da tosta das aparas. Assim a tosta mais forte aumenta as quantidades de compostos resultantes da degradação térmica da lignina (vanilina, guaiacol, eugenol e seus derivados) e a pirólise de celulose e hemicelulose (furfural e 5-methylfurfural) e diminui a concentração dos dois isómeros whisky lactona. (E. Gomez *et al*.(2012). Também há e outros factores que influenciam o vinho deduzidos por Jordão *et al*.(2012): a capacidade antioxidante e o conteúdo de ellagitanninos das peças de madeira de carvalho, usados

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

no processo de vinificação, foram claramente relacionadas quer com as espécies de madeira de carvalho usadas ou com os níveis de tosta. Assim, o processo de tosta provoca uma diminuição importante no conteúdo de elagitaninos, da capacidade antioxidante e da atividade de clarificante. Por outro lado, com o processo de queima, aumentou-se o conteúdo fenólico total e a concentração de ácido elágico. Além disso, considerando-se as espécies de carvalho, peças de madeira de *Quercus Petraea* em geral mostraram significativamente maior capacidade antioxidante, maiores valores de fenóis totais e de elagitaninos que as peças de madeira de carvalho contendo espécies *Quercus alba*. De acordo com os resultados obtidos por Jordão *et al.* (2012), os fenóis totais e elagitaninos extraídos são também influenciados pelo tamanho das partículas de madeira de carvalho. Assim, o tamanho dos pedaços de madeira de carvalho comerciais podem também vir a ter um efeito importante sobre a concentração de elagitaninos e capacidade antioxidante nos vinhos envelhecidos em contato com estes produtos alternativos de madeira de carvalho.

Num estudo realizado por Ortega-Heras *et al.* (2010), conclui-se que não é possível obter vinhos envelhecidos com aparas com características semelhantes a vinhos estagiados por muito tempo em barricas. No entanto, neste mesmo estudo, os resultados evidenciam que o uso de aparas de carvalho pode ser uma excelente alternativa para elaboração de vinhos jovens com leves notas sensoriais e gustativas a madeira, bastante parecidas às de vinhos envelhecidos em barricas por curtos períodos de tempo (cerca de três meses). Também Bautista-Ortin *et al.* (2008) encontraram resultados semelhantes, num estudo no qual a composição aromática dos vinhos envelhecidos com aparas em tanques de aço inoxidável ou em barris já usados foram comparados com a composição aromática de vinhos envelhecidos em barricas novas. Concluíram que o uso de aparas pode ser considerado uma boa opção para a produção de vinhos de curta idade.

A maior diferença entre vinhos envelhecidos com aparas de carvalho e vinhos envelhecidos tradicionalmente com barricas, está relacionada com alguns compostos de antocianinas. Alguns parâmetros cromáticos parecem estar correlacionados com o tipo de envelhecimento. A intensidade da cor, a tonalidade, a percentagem de azul e a percentagem de vermelho são algumas das variáveis associadas a factores que permitem separar vinhos pelo tipo de envelhecimento (Ortega-Heras *et al.*, 2010).

As aparas de carvalho podem-se utilizar e na fermentação do vinho em tanques de aço inoxidável, para obter vinhos como os fermentados em barris, mas sem as desvantagens técnicas da última (fermentações de pequena capacidade, controlo da temperatura difícil, limpeza difícil, etc.). Vinhos brancos fermentados na presença de aparas de carvalho exibem uma maior produção de compostos voláteis durante a fermentação e contêm componentes de madeira, tais como wisky lactonas, eugenol e vanilina e o aumento da complexidade do seu aroma (Pérez-Coello *et al.* 2000).

2.4.3 Outras alternativas.

A importância de madeira em geral, e lignina, em particular, é discutida no envelhecimento do vinho, a comparação de extratos obtidos a partir de madeira de carvalho e de sarmentos de videira poderia fornecer informações sobre as possibilidades de usar sarmentos no processo de envelhecimento ou como um complemento para barris de carvalho ou como uma alternativa mais barata e disponível. Dezoito variedades de sarmentos e cinco tipos de chips de carvalho foram submetidas para avaliar a teor de compostos interessantes de ponto enológico. As amostras de carvalho foram as seguintes: carvalho intenso, carvalho doce, e especiarias para a variedade francesa e mistura com carvalho fresco, variedade americana. Além disso, três deles foram tostados, mistura particularmente

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

americana, doce francês e intenso francês. Um dos compostos fenólicos mais característicos encontrados em extractos de todas as variedades de sarmentos foi o ácido gálico, o produto final da hidrólise de elagitaninos, responsáveis pelo carácter adstringência dos vinhos, e foi encontrado em uma concentração similar àquela em extractos de madeira de carvalho. Pirogalol formado a partir de descarboxilação de ácido gálico, foi detetado em todos os extratos com concentrações semelhantes. Houve semelhança entre as concentrações de ácido gálico e pirogalol entre variedades de sarmentos, demonstrando que ambos os compostos são conectados através de uma via bioquímica. O mesmo não foi encontrado no caso de o ácido protocatecuico e pirocatecol (produtos descarboxilado de ácido protocatecuico). A ácido pirocatecol / protocatecuico estava mais concentrado em extratos de sarmentos de videira do que naqueles de madeira de carvalho qualquer variedade, excepto para a variedade de carvalho americano. A mesma situação foi encontrada para o ácido guaiacol / vanílico. A concentração de ácido vanílico em extratos de carvalho foi superior do que de sarmentos. Guaiacol foi detetado apenas em carvalho duas variedades: carvalho francês doce e carvalho americano. O mesmo comportamento foi encontrado para vanilina como para guaiacol, que foi ligeiramente mais concentrado em madeira de carvalho (exceto francesa Spice carvalho) do que em extrato de sarmentos. Este composto é de interesse especial por causa de sua contribuição para o sabor. Acetovanilina foi detetado em todas as variedades de sarmentos de videira, enquanto este composto tem contribuição grande no sabor só foi detetado no extrato do francês Spice chips de carvalho. Outros compostos com a incidência organoléptica e coniferaldeído sinapaldehyde, os quais foram detetados em concentrações mais baixas em extratos de sarmentos de videira, em particular no caso de sinapaldehyde. (Pilar Delgado de la Torre *et al.* 2012)

Hernández *et al.* (2006) relataram que o teor de antocianina monomérica também diminuiu durante a maturação usando produtos alternativos de madeira de carvalho, bem como diminuiu, quando produtos de carvalho não foram usados durante a maturação. Alguns tratamentos de barris de carvalho, ou seja, terceiro-fill, chips, bastões e extrato de carvalho, não causaram uma diminuição no teor de flavan-3-ol. Nestes casos, a degradação oxidativa das antocianinas monoméricas pode ter acontecido. A diminuição do flavonol (conhecido como flavonol e quercetina-3-rham) e ácido hidroxicinâmico (caftarico, cafeico e coutaric) contidos no vinho é também atribuído à degradação oxidativa, como resultado da maturação, Hernández *et al.* (2006).

2.4.4 Taninos enológicos

Taninos comerciais são compostos polifenólicos extraídos a partir de uma única espécie botânica ou misturas de várias espécies, incluindo uva, quebracho, carvalho, castanheiro, tara e Galla, o qual pode ser dividido em taninos condensados e hidrolisáveis. Os taninos condensados são proantocianidinas (PACs), tais como as procianidinas, prodelphinidinas, profisetinidinas, são derivados a partir da oligomerização de flavan-3-ol, como (epi) catequina, epigallocatequina e fisetinidol (Haslam 1998, Vivas *et al.* 2004). Na figura 5 são mostradas algumas estruturas químicas de taninos.

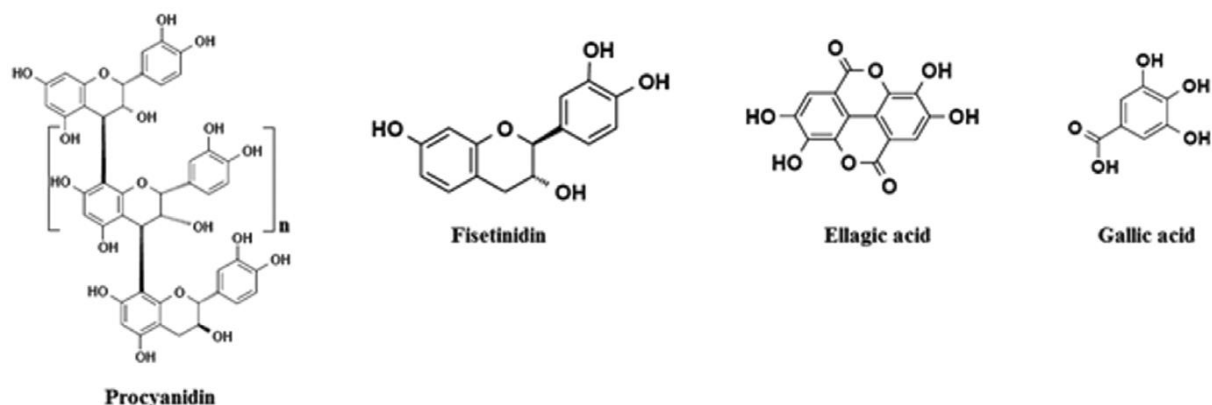


Figura 5. Algumas estruturas químicas de taninos.

O uso de taninos enológicos tem desvantagens:

- Permanece a incerteza sobre os benefícios dos taninos enológicos, sobre a qualidade do vinho, devido, em parte, à diversidade de produtos (ou seja, a sua natureza e estrutura química), o momento de adição, a pureza, a dosagem e a pouca informação disponível sobre a quantificação dos produtos de reação e as suas cinéticas ou seja, a velocidade da reação. (Versari *et al.* 2012)

- A ocorrência de discrepâncias entre rotulagem de tanino e conteúdo real em taninos enológicos comerciais tem sido relatado uma variação considerável de lote para lote de ácidos tânico comerciais (Obreque-Slíer *et al.* 2009), (Makkar *et al.* 1993). Recentemente, Harbertson *et al.* (2012) constataram que os taninos enológicos contêm um nível relativamente baixo de proteína precipitável tanino (193-425 mg equivalentes / L de catequinas), a qual representa apenas 12-48% dos compostos fenólicos reactivos totais de ferro.

2.4.5 Propriedades químicas dos taninos enológicos

2.4.5.1 Propriedade de estabilizar antocianinas (cor).

Singleton e Trousdale (1992) sugerem que existe uma relação entre a antocianina e tanino, que é ideal para a incorporação de pigmento no polímero. Embora a proporção entre as antocianinas e taninos é importante para um impacto sobre a polimerização (em vinhos, a polimerização de taninos continua até que uma molécula de antocianina se liga à extremidade do terminal, em seguida, a polimerização é acreditado para parar), existe pouca evidência de o valor ideal a ser alcançado (Morel-Salmi *et al.* 2006). De acordo com Ribéreau-Gayon *et al.* (2006), se um vinho se desenvolve 'harmoniosamente', esta razão deve estar entre 1 e 4, ou seja, 500 mg de antocianinas e 1-3 g de taninos por litro de vinho. Infelizmente, os autores não fornecem detalhes sobre o método pelo qual os taninos foram medidos, e há pouca evidência científica para apoiar a fiabilidade do rácio tanino-antocianina óptima. Romero-Cascales *et al.* (2005) salientam que a adição de taninos condensados pode desequilibrar o rácio entre o vinho antocianina / tanino, favorecendo, assim, a polimerização de fenóis e um aumento da cor amarela do vinho.

É bem conhecido que os taninos condensados podem combinar-se com as antocianinas directamente ou por meio de reações mediadas de acetaldeído e estabilizar a cor de vinho (Cheynier *et al.* 2006), enquanto os taninos hidrolisáveis podem agir como copigmentos (Álvarez *et al.* 2009) e também proteger as antocianinas do vinho de oxidação, porque eles podem regular fenómenos de oxidação-redução. A elevada capacidade oxidativa dos elagitaninos facilita a hidroperoxidação dos

constituintes do vinho que induz a condensação tanino-antocianina via acetaldeído (Vivas e Glories 1996). Além disso, os elagitaninos podem se combinar covalentemente com as espécies nucleofílicas de derivados de uva, tais como flavonóides, antocianinas e tióis (Quideau *et al.* 2005). Por outro lado, os taninos combinados com as antocianinas impedem estas de se tornarem demasiado sensíveis à temperatura e à luz (Marquette e Trione, 1998) mas Lefeuvre *et al.* (2004), referem a existência de reações de condensação entre a vescalagina e a malvidina-3-glucosido, apresentando o novo complexo formado nuances cromáticas ligeiramente diferentes dos compostos originais. Tal facto, irá pois contribuir para as alterações produzidas ao nível da cor dos vinhos ao longo tempo. Esta temática, foi também abordada por outros autores (Quideau *et al.* 2003), que referem a existência de interação entre a vescalagina e alguns taninos dos vinhos, como a (+)-catequina e a (-)-epicatequina, resultando a formação de novos compostos, que foram caracterizados estruturalmente e designados por acutisininas A e B. Ainda, segundo os mesmos autores, estes compostos apresentam propriedades clínicas (*in vitro*) ao nível do combate de problemas de origem oncológica.

Vivas e Glories 1996) relatou que os vinhos tintos Merlot suplementados com 1 g/L de extrato de madeira de carvalho, contendo 500 mg de elagitaninos (castalagin equivalente / g de pó), desenvolveram uma cor mais intensa a 620 nm do que as amostras de controlo. Foi formulada a hipótese que a oxidação dos elagitaninos induz condensação antocianina-PAC através de acetaldeído, o que sugere que a adição de elagitaninos contribui para a formação de pigmentos poliméricos.

2.4.5.2 Propriedade de combinação com compostos à base de enxofre.

Certos vinhos podem desenvolver gostos de redução desagradáveis, imputados a várias moléculas com átomos de enxofre. Os taninos podem baixar concentrações de tióis de 25 a 50% em 60 dias com a adição de procianidinas e elagitaninos respectivamente, e as percentagens se aumentam de 50 a 86% quando se combina com arejamento, assim eliminando os defeitos ligados ao enxofre (Crespy 2002).

2.4.5.3 Propriedade de eliminar as proteínas.

A afinidade dos taninos pelas proteínas é conhecida desde há muito. É esta propriedade que lhes confere a característica adstringente à degustação ao fazerem precipitar as proteínas. Existem dois tipos de ligações taninos-proteínas com interesse enológico: ligações hidrófobas e ligações de hidrogénio. Respetivamente, capacidade de eliminar as proteínas em excesso nos vinhos brancos ou rosés de qualidade, os taninos de grainhas e de películas de uva são mais eficazes que os taninos de madeira (Carvalho e Castanheiro) (Dubourdieu *et al.* 1986).

2.4.5.4 Propriedade de antioxidante.

A presença de elagitaninos em vinhos tintos, faz regular os mecanismos de oxidação, por que eles tem capacidade de reagir com o oxigénio, pelo que apresentam várias funções hidroxil (OH) em posição orto, o que lhes confere a propriedade de atuar como substância antioxidante. Estes fenómenos diminuem igualmente os riscos de precipitação da matéria corante (Maçanita 2007).

(Vivas *et al.* 2004) considera que: em condições de ausência total de oxigénio os taninos influenciam potencial de oxidoredução do vinho. Os taninos elagíticos aumentam o potencial redox em vinhos brancos e tintos. A adição de frações fenólicas de grainhas nos vinhos tintos pode modificar as reações de oxidação no decurso da vinificação, sendo mais difícil a oxidação dos compostos fenólicos

do vinho. Assim, novos compostos facilmente oxidáveis, com potencial redox elevado, foram adicionados, “competindo” para o oxigénio com os já existentes, “diminuindo” a oxidação dos compostos do vinho.

2.4.5.5 Propriedade de eliminar os metais

Os taninos são capazes de formar com Cu e Fe quelatos, de muitas vezes os quelatos precipitam, assim eliminando uma parte dos metais, diminuindo o risco de case ferrica e cuprica. Os elagitaninos e galotaninos são mais eficazes que os procianidinicos para este efeito. (Galiotti 2007, Crespy 2002)

2.4.5.6 Propriedades biológicas.

Diversas experiências provaram um efeito de inibição sobre as bactérias lácticas e igualmente sobre as bactérias acéticas. No que diz respeito as bactérias acéticas, os taninos condensados de películas de uva são mais eficazes que os taninos gálicos. Este efeito melhora a conservação dos vinhos mesmo em pequenos recipientes (Crespy 2002). Investigadores franceses (Dumeau *et al.* 2004) afirmam num artigo não editado que um galotanino comercial altamente purificado (teor de ácido tânico = 90%) a 500 mg / L foi o mais eficaz na inibição da atividade de lacase. Nesta dose, no entanto, o galotanino levou a amargura do vinho. Como alternativa, uma mistura comercial de PAC ellagitannin 500 mg/L foi capaz de reduzir a atividade de lacase cerca de 50%, sem qualquer alteração perceptível na característica sensorial dos vinhos, enquanto que uma dose 750 mg / L teve um marcado efeito positivo sobre a cor de vinhos Merlot e Cabernet Sauvignon. (Versari *et al.* 2012).

Os taninos também revelam propriedades biológicas importantes (antioxidantes, anti-cancerígenos, anti-inflamatórios, anti-bacteriana e anti-HIV actividades de replicação). Devido à sua capacidade para precipitar as proteínas, em especial as proteínas salivares. (Quideau *et al.* 2010, Fernandes *et al.* 2009).

2.4.6 Propriedades sensoriais de taninos.

2.4.6.1 Efeito na cor do vinho

Os taninos contribuem para a estabilização da cor ou mesmo para o aumento temporário por copigmentação, não se verificando no entanto o aumento da tonalidade castanha pelas procianidinas da uva, contrariamente aos taninos elágicos, que acentuam a cor escura. Os galotaninos parecem ter um efeito intermediário. Os vinhos ricos em taninos e os vinhos tanisados desenvolvem uma maior resistência à alteração de cor pelo envelhecimento, as tonalidades alaranjadas ou amareladas são muito lentas a aparecer, mesmo em vinhos de castas pouco taninicas e facilmente oxidáveis (Crespy 2002). Em particular a transformação da cor violácea característica dos vinhos jovens para os tons alaranjados dos vinhos velhos, está associada a reações entre as antocianinas das uvas e os taninos criando novos taninos polimerizados (Somers 1971).

2.4.6.2 Efeito no amargor e na adstringência do vinho

Noble (1990) define a diferença entre amargor e adstringência no vinho. O amargor pode ser classificado dentro dos quatro gostos básicos, a adstringência é um produto da intersecção entre os taninos e as glicoproteínas da saliva. O amargor é perceptível na língua, a adstringência causa uma

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

sensação de secura na boca. O amargor é atribuído aos compostos fenólicos sendo atribuído maioritariamente aos flavonóis.

O termo adstringência refere-se à sensação de secagem e enrugamento na boca (Lee e Lawless 1991), aparentemente resultante da interação da PACs vinho com proteínas salivares, que conduz à subsequente agregação e precipitação de complexos de proteína-tanino, com uma perda concomitante de lubrificação da boca (Brossaud *et al.* 2001, Bennick 2002). Como Thorngate e Noble (1995) apontou, estimulação mecanorreceptor pode contribuir para essa sensação. Foi proposto por Charlton *et al.* (2002) um mecanismo de interação em três fases de ligação entre os polifenóis e os péptidos de proteínas salivares. A primeira fase refere com a formação de um complexo solúvel através de ligações fracas (ambas as interações hidrofóbicas e de ligação de hidrogénio), fazendo com que o processo reversível. Na segunda etapa, a interação com um complexo análogo provoca um aumento da massa molecular, após o qual o complexo torna-se insolúvel. Na terceira fase, uma segunda agregação com complexos insolúveis leva à separação de fases. A sensação de adstringência é mais marcada com a presença de proantocianidinas do que com taninos hidrolisáveis (taninos gallicos e elágicos). No entanto, ao longo do tempo, as combinações entre os taninos e polissacarídeos, tal como outras reações (nomeadamente na presença de oxigénio em pequenas quantidades) que evoluem com a sensação de adstringência face a uma sensação de maturidade do vinho. O atenuar da adstringência com o envelhecimento do vinho é consequência da polimerização dos taninos condensados ou da formação de pigmentos poliméricos (Cheynier 2005).

De acordo com Puech *et al.* (1999), os principais elagitaninos de carvalho são vescalagin e castalagin e embora ambos sejam capazes de precipitar proteínas, eles não são geralmente encontrados a um nível suficientemente elevado no vinho para contribuir directamente na adstringência. A concentração limiar sensorial de adstringência estimada na solução modelo de vinho são 50, 80 e 67 mg / L de carvalho, castanheiro e galla. (Vivas *et al.* 2002). Pelo contrário, os estudos mais recentes e detalhados descobriram, nos vinhos tintos, que o teor de várias monómeros de ellagitaninos como: castalagin, vescalagin, grandinin e roburin, ultrapassam o limiar de deteção e portanto, podem contribuir de alguma forma para a adstringência geral (Glabasnia e Hofmann 2006, 2007). Como esperado, a percepção de adstringência na solução do modelo aumenta, aumentando o teor de tanino até 700 mg / L, seguindo uma relação curvilínea assintótica com pouca diferença entre taninos de Quercus, castanha e gallo (Álvarez 2007).

Durante a avaliação sensorial de vários taninos a 500 mg / L em solução aquosa, listas painel encontraram tanino tara a ser caracterizado por uma baixa intensidade de todos os atributos sensoriais, exceto amargura, enquanto taninos de quebracho e de gall nut mostraram alta amargura, adstringência e duração de sabor. Surpreendentemente, os taninos de carvalho e castanha foram considerados os mais similares aos taninos do vinho. Em contraste, os taninos de grainhas e de película de uva, foram avaliados como sendo menos semelhantes aos taninos do vinho. Isto foi explicado pela purificação de taninos de derivados de uva que, eventualmente, perderam as suas características olfativas e gustativas de taninos de vinho (Puech *et al.* 2007). Para a avaliação sensorial adequado da adstringência produzido por taninos enológicos e avaliação de interações proteínas salivares-tanino, o pH deve ser normalizado (Obreque-Slér *et al.* 2012). Além disso, a composição intrínseca do vinho pode afetar a capacidade adstringente dos taninos comerciais que se torna menos pronunciada. (Rinaldi *et al.* 2010).

Da mesma forma, por adição de uma quantidade crescente de taninos enológicos (até 800 mg/L) num vinho de Cabernet-Sauvignon com envelhecimento em barril, (Harbertson *et al.*, 2012) verificaram que a adição de taninos enológicos em excesso poderia ter um impacto negativo sobre

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

o carácter sensorial do vinho devido à diminuição da viscosidade e doçura percebida dos vinhos e um aumento de sabores terrosos e amargura .

Em contraste, a adição directa taninos comerciais selectados (10 e 50 mg / L) nos vinhos brancos parece ser capaz de modificar os atributos sensoriais dos vinhos (Cíková *et al.* 2008), elevando as preocupações sobre a possível adição de taninos enológicos como aromatizantes . Além da contribuição directa de taninos para o sabor do vinho, os taninos também pode modificar a volatilidade dos compostos de aroma, dependendo de quantidade de tanino , da sua origem, ou seja, grainhas, películas, madeira. Também amargor pode ser por causa de existência de taninos gállicos. Esta característica limita consideravelmente as doses de taninos aplicadas nos vinhos a tratar. De modo geral pode se considerar que taninos com menos de quatro monómeros são predominantemente amargos e contribuem portanto para o amargor dos vinhos. O aumento da cadeia de monómeros reflete-se na secura do vinho na boca, considerando assim que a polimerização dos taninos remove a adstringência nos vinhos (Obradovic 2005).

3. Objetivos

O trabalho de investigação que se apresenta em seguida tem por objectivo estudar o efeito dos alternativos de madeira de carvalho durante 1 mês na composição fenólica e nas características sensoriais do vinho.

Na composição fenólica vai-se investigar efeito sobre os seguintes parâmetros:

- Fenóis totais
- Intesidade e tonalidade da cor.
- Antocianinas totais, coradas e índice de ionização.
- Pigmentos poliméricos e totais e índice de polimerização.

Nas características sensoriais vai-se analisar o efeito sobre: cor, aroma, gosto.

Os produtos usados são :

- Oak wood tannin Enuar. (Dialog)
- Oak extract. (Dialog).
- Tanino enológico testemunha.

4. Materiais e Métodos.

4.1 Vinho.

O vinho utilizado neste estudo um vinho tinto de vindima 2012 a partir das castas Trincadeira (32 %), Syrah (30%), Touriga Nacional (23%) e Cabernet (14%), provenientes da Tapada da Ajuda. A vinificação teve lugar na adega do Instituto Superior de Agronomia. As uvas foram vindimadas no dia 11-12 de setembro e foram processadas no momento imediato à chegada à adega. Depois de desengaçadas e esmagadas, seguiram para uma cuba de maceração-fermentação. Inocularam-se com leveduras *Sacharomyces cerevisiae*, adicionou-se 3g/hl de enzimas pectolíticas, 50mg/l de SO₂ e 150g/hl (em 3 etapas com 50g/hl) de nutrientes a base de N assimilável (tiamina e cascas de leveduras).

O mosto-vinho ficou aproximadamente 15 dias em curtimenta a uma temperatura de 26-30°C onde foi sujeito a remontagens. Durante a fermentação foram efectuados registos diários de temperatura e densidade, de forma a controlar o desenrolar desta. No dia de 3 de outubro, as massas foram sangradas e prensadas. A fermentação maloláctica ocorreu em depósito, após a sangria com a presença de borra fina.

4.2 Taninos elágicos.

Neste estudo utilizaram-se 3 produtos com 3 dosagens diferentes que foram diluídas antes em 100ml vinho.

4.2.1 Tanino Enuar „Dialog”.

Tanino „Enuar” – tanino elágico extraído da madeira de carvalho, da empresa Dialog. O tanino está em forma de pó, de cor castanho, é um produto natural, puro ecológico que contém cerca de 52% fenóis. Este tanino pode-se adicionar em vinhos, em aguardentes envelhecidos para acelerar o processo de envelhecimento com ou sem uso de barricas. Também se pode usar para restauração, regeneração das barricas ou das aduelas, assim protege-se as florestas de cortes intensivos.

O tanino „Enuar” foi usado em 3 dosagem:

- 0.05 g/l.
- 0.1 g/l.
- 0.15 g/l

4.2.2 Extrato de carvalho „Dialog”.

O extrato de carvalho é um produto ecológico, em forma de cristais, que é extraído de madeira de carvalho que tem mais de 100 anos. O extrato tem na sua composição:

- Taninos – 40%
- Lignina – 30%
- Hemicelulosas – 14%
- Quercetol – 4%.

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

O extrato também tem as mesmas utilizações como o tanino na produção de vinhos, de diferentes aguardentes para enriquecer produto final com compostos de madeira. Quantidades recomendadas a adicionar são maiores do que do tanino. Foram usadas as seguintes dosagens:

- 0.15 g/l
- 0.19 g/l
- 0.225 g/l.

4.2.3 Tanino enológico testemunha

Tanino enológico testemunha é um tanino elágico extraído de madeira tostada de carvalho francês. O tanino está em forma de pó, de cor castanho, com aromas de baunilha. Tem as mesmas aplicações como os taninos descritos anterior.

Foram usadas as seguintes quantidades:

- 0.04 g/l
- 0.095 g/l
- 0.15 g/l.

4.3. Análise Físico-Química

4.3.1. Análise química geral

Acidez Volátil. Para esta determinação, da acidez volátil, foi usado o método único do OIV que consiste no arrastamento por vapor de água (Cazenave), com rectificação e com uma prévia acidificação do vinho (com cerca de 0,5g de ácido tartárico para 20 cm³ de amostra). Os ácidos voláteis são separados do vinho através do arrastamento por vapor de água e o destilado é titulado com hidróxido de sódio (0,1 N), utilizando como indicador a fenolftaleína. Posteriormente adiciona-se 1 ou 2 gotas de HCL e titula-se com iodo (0,005M). O dióxido de carbono deve ser removido do vinho previamente. (Curvelo-Garcia, 1988).

Acidez Total. O método utilizado para a determinação da acidez total baseia-se na neutralização dos ácidos através de uma solução alcalina (hidróxido de sódio), na presença do indicador azul de bromotimol, atingindo-se o ponto de viragem da titulação quando a solução apresenta um tom azul-esverdeado (também é possível utilizar métodos potenciométricos, em vez do azul de bromotimol, para identificar o ponto de viragem) (Curvelo-Garcia, 1988).

Densidade relativa. : A densidade é determinada com o auxílio de um densímetro (areómetro). Enche-se uma proveta de 250 mL com o vinho a analisar e coloca-se um termómetro dentro deste, lendo-se a temperatura registada após 1 minuto. Retira-se então o termómetro e introduz-se o densímetro na proveta, efectuando-se a leitura da densidade marcada na escala. Caso a temperatura registada pelo termómetro seja diferente de 20 °C, deve-se efetuar uma correção do valor de densidade obtido com o densímetro, utilizando-se para tal uma tabela que faz a correção da densidade em função da temperatura obtida. No caso do vinho possuir quantidades apreciáveis de

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

dióxido de carbono, este deverá ser eliminado antes do ensaio através de agitação, pois poderia provocar erros grosseiros na leitura da densidade (Curvelo-Garcia, 1988).

pH. O pH é determinado com recurso a um potenciómetro. É medido a diferença de potencial entre dois eléctrodos imersos no vinho. Um eléctrodo mede o potencial que é função do pH do vinho enquanto o outro tem um potencial fixo e conhecido para que seja a referência necessária (Curvelo-Garcia, 1988).

Açúcares Redutores A determinação dos açúcares redutores compreende duas operações sucessivas, a defecação e o doseamento propriamente dito. Para a defecação, adiciona-se acetato neutro de chumbo ao vinho, esperando-se depois cerca de 15 minutos para completar a sua clarificação. A amostra é então filtrada e adiciona-se de seguida uma determinada quantidade de solução alcalina de cobre, com a qual reage. O excesso de iões cobre que não reage é então determinado através de uma titulação com tiosulfato de sódio. Paralelamente, realiza-se um ensaio em branco, utilizando água destilada no lugar da amostra. Calcula-se então a diferença entre os volumes de tiosulfato de sódio gasto no ensaio em branco e o gasto no ensaio propriamente dito. Com este resultado, e com o auxílio de uma tabela própria, obtém-se o valor em mg de açúcares redutores presentes em 5 mL de vinho (volume de amostra utilizado). Ao multiplicar este último valor por 0,2, o resultado obtido corresponde ao valor de açúcares redutores em g/L de vinho (Curvelo-Garcia, 1988).

Teor Alcoólico. A determinação do teor alcoólico deste vinho foi feita através de ebulliometria. Este método determina o teor alcoólico através da relação que existe entre este e o ponto de ebulição de um vinho, cujo valor se encontra entre o ponto de ebulição da água (100 °C, a uma pressão de 760 mm de mercúrio) e do etanol puro (78,4 °C, a uma pressão de 760 mm de mercúrio), sendo que quanto maior é o teor alcoólico de um vinho mais baixa será a sua temperatura de ebulição. É utilizada uma régua ou um disco que faz a conversão do valor da temperatura de ebulição lido no ebulliómetro para o teor alcoólico do vinho, sendo que o "zero" da régua ou do disco deve ser previamente estabelecido em função do ponto de ebulição da água que foi lido no ebulliómetro durante a etapa de calibração. A régua ou o disco de conversão devem ter a sua escala devidamente calibrada, tendo em consideração algumas possíveis interferências causadas por outras substâncias presentes no vinho, para além do etanol e da água (Curvelo-Garcia, 1988).

Dióxido de Enxofre Total e Dióxido de Enxofre Livre O dióxido de enxofre livre é titulado diretamente com tintura de iodo. O dióxido de enxofre combinado é posteriormente titulado, também com tintura de iodo, mas apenas após hidrólise alcalina com hidróxido de sódio. Quando somado o dióxido de enxofre livre com o combinado, temos o total (Curvelo-Garcia, 1988).

4.3.2 Intensidade da cor

Para este parâmetro utilizou-se o método rápido aprovado pelo OIV que define a cor como a soma das absorvências a 420nm, 520nm e 620nm da amostra de vinho referente a 1 cm de percurso ótico. Os resultados são expressos em unidades de absorvância.

$$\text{Intensidade} = A_{420} + A_{520} + A_{620}$$

4.3.3. Tonalidade

A tonalidade da cor corresponde ao quociente entre a absorvância a 420 nm e a absorvância a 520nm (Sudraud, 1958). Os resultados são expressos em unidades de absorvância .

$$\text{Tonalidade} = A_{420} / A_{520}$$

4.3.4 Pigmentos Totais

Esta determinação baseia-se no método proposto por Somers e Evans (1977), e consiste em acidificar a amostra com ácido clorídrico (HCl) para um valor de pH inferior 1, já que para valores desta ordem, quase todas as antocianinas se encontram na forma de catião flavílio (cor vermelha), sendo por seu lado os pigmentos poliméricos muito pouco afectados para valores de pH baixo. Assim sendo, como praticamente todos os pigmentos se encontram na forma corada, realizou-se uma leitura a um comprimento de onda de 520. Os resultados são expressos em unidades de absorvância pois são referidos a 1cm de percurso óptico e têm de ser multiplicados por um factor que tem em conta a diluição do vinho

$$\text{Pigmentos totais} = A_{520}^{(\text{HCl})} * 101.$$

4.3.5 Pigmentos poliméricos.

De acordo com o método proposto por Somers (1971), considera-se que ao valor de pH a que o vinho se encontra, o ião bissulfito apenas decora as antocianinas monoméricas e não os pigmentos poliméricos. Assim sendo, os pigmentos poliméricos foram determinados através de uma leitura a um comprimento de onda de 520 nm, em presença do referido ião.

Os resultados são expressos em unidades de absorvância.

$$\text{Pigmentos polimericos} = A_{520}^{(\text{so}_2)}$$

4.3.6 Índice de Polimerização dos Pigmentos

De acordo com Somers & Evans (1977) o Índice de Polimerização dos Pigmentos representa a proporção de cor devida aos pigmentos poliméricos. É dado pela razão entre $A_{520}^{(\text{so}_2)}$ e $A_{520}^{(\text{HCl})}$.

$$\text{Índice de Polimerização dos Pigmentos} = (A_{520}^{(\text{so}_2)} / (A_{520}^{(\text{HCl})} * 101)) * 10$$

4.3.7 Antocianinas coradas.

Determinadas através do método de Somers & Evans (1977), que calcula este parâmetro pela diferença entre as absorvâncias a 520nm da amostra do vinho antes e depois da descoloração pelo ião HSO_3 .

$$\text{Antocianinas coradas} = A_{520} - A_{520}^{(\text{so}_2)}$$

4.3.8 Antocianinas totais

O método proposto por (Somers e Evans, 1977), define a determinação das antocianinas totais, como a diferença das leituras das absorvências a 520nm, em meio ácido, antes e depois da descoloração pelo ião bissulfito. Os resultados são expressos em mg/L de malvidina 3-glucósido.

$$\text{Antocianinas totais} = 20 * (A_{520}^{(\text{HCl})} * 101 - (5/3) * A_{520}^{(\text{SO}_2)})$$

4.3.9 Grau de Ionização das Antocianinas

Segundo Somers & Evans (1977) calcula-se através da equação:

$$((A_{520} - A_{520}^{(\text{SO}_2)}) / (A_{520}^{(\text{HCl})} * 101 - (5/3) * A_{520}^{(\text{SO}_2)})) * 100\%$$

4.3.10 Fenóis totais

Os fenóis totais foram determinados pelo Índice de Polifenóis Totais (IPT), que advém do produto da absorvência a 280nm pelo factor de diluição da amostra do vinho, tal como proposto por (Ribéreau-Gayon, 1970), com recurso à seguinte expressão:

$$\text{IPT} = A_{280} * 101 - 4$$

Para tal, o vinho foi centrifugado a uma velocidade de 3500 rpm durante 15 minutos. Fez-se uma diluição do vinho (1:100) com água destilada e procedeu-se à leitura no espectrofotómetro a um comprimento de onda de 280 nm. O resultado da absorvência foi aplicado na seguinte curva padrão:

$$Y = 0.0309x - 0.0169$$

Os resultados foram expressos em mg/L de ácido gálico.

4.3.11 Análise tricromática (CIELab).

Análise CIELab se faz no espectrofotómetro através do software Chroma e baseia-se em três fontes de cores diferentes (vermelho, azul e amarelo), conhecidas como cores primárias, misturando-as origina-se uma ampla tonalidade de outras cores. A proporção das cores primárias na realização da mistura, designa coeficientes tricromaticos. Analisando o vinho obtém-se os seguintes coeficientes:

L- luminosidade ou o brilho da cor

a- Componente cromática verde-vermelho, -100 (verde), +100 (vermelho).

b- Componente cromática azul-amarelo, -100 (azul), +100 (amarelo).

c- Cromaticidade da cor

h- Ângulo que caracteriza a tonalidade da cor.(Cosme *et al.* 2008)

Para diferenciar com mais precisão a cor se pode fazer diferenciação da cor com expressão:

$$\Delta E = ((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2}$$

Conforme Cosme *et al.* (2008), duas cores podem ser distinguidas com olho humano só quando a diferença entre as cores do vinho (ΔE) é maior do que 2.

4.3.12 Analise sensorial.

Os vinhos foram submetidos a uma prova organoléptica que teve lugar numa sala de provas, no Instituto Superior de Agronomia no dia 25/06/2013. O Painel de prova foi constituído por 12 provadores especializados. O vinho foi então submetido a uma apreciação, controlo de qualidade e tipicidade por pessoas experientes que puderam assim verificar as diferenças obtidas nos vinhos deste ensaio. Para a prova utilizou-se uma ficha (anexo 3), ficha esta descontínua tendo atributos hedónicos e discriminativos (ver anexo). A escala da pontuação para a Cor, Aroma e Gosto foi: 1 - Inexistente; 2 - Pouco Intenso; 3 - Medianamente Intenso; 4 – Intenso; 5 – Muito intenso. Por sua vez para a apreciação global e equilíbrio usou-se a seguinte escala: 1 – Medíocre; 2 – Satisfatório; 3 – Bom; 4 – Muito Bom; 5 – Excelente.

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1.Caracterização inicial do vinho.

Para melhor conhecer e caracterizar o vinho efectuou-se uma análise química geral ao vinho que se pode ver no Quadro 3.

Quadro 3 - Caracterização inicial do vinho.

| Análise química | Valor |
|-------------------------------------------|--------------------------|
| Densidade a 20°C | 0,9905 g/cm ³ |
| Grau alcoólico Volumétrico a 20°C | 14,3 % vol |
| Acidez total em ácido tartarico | 4,57 g/l |
| Acidez volátil corrigida em ácido acético | 0,59 g/l |
| pH | 3,68 |
| SO ₂ livre | 48 mg/l |
| SO ₂ combinado | 64 mg/l |
| SO ₂ total | 112 mg/l |
| Pesquisa da fermentação maloláctica | + |
| Açúcares redutores | 3,6 g/l |

Como se pode verificar no quadro 2 a densidade 0,9905 que se encontra dentro da gama de valores normais para vinhos secos.

A **acidez volátil 0,59** encontra-se em valor aceitável para vinhos tintos após fermentação maloláctica, mas é ligeiramente elevada do limite técnico 0,5 g/l, limite legal é max. 1,1g/L ácido acético.

A **acidez total 4,57** encontra-se em concentração aceitável para vinhos tintos, sendo um valor ligeiramente baixo tendo em conta que o mínimo por Região de Lisboa onde foi produzido é 4,5g/l ácido tartarico.

O **pH 3,68** tem um valor aceitável que deve ser entre 2,8 – 4, só que passa ligeiramente do limite técnico de 3,6.

Os **açúcares redutores 3,6** estão um pouco altos em relação ao limite técnico

considerado de 2g/L, mas para se considerar um vinho seco o valor é aceitável, o máximo é 4g/L.

O **teor alcoólico 14,3%** vol é um valor bastante alto mas é bom para uma melhor conservação do vinho. O valor é aceitável, tendo em conta um limite mínimo de 9%vol e um limite máximo de 15%vol.

O **anidrido sulfuroso livre 48mg/L** encontra-se em valor ligeiramente alto do pretendido (35-40mg/l), no entanto o vinho encontram-se ainda bastante protegido. Quanto ao sulfuroso total 112 mg/l, encontra-se em valores ainda abaixo do 150mg/l que é limite máxima, com um intervalo de segurança para futuras aplicações de SO₂.

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

O vinho têm a **fermentação maloláctica** completa, o que se reflecte no valor de acidez volátil já ligeiramente alta.

5.2. Influência de adição de taninos enológicos nas características do vinho tinto.

5.2.1 Fenóis totais

Quadro 4 – Fenóis totais.

| Análise | VT ₁ | VT ₂ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | E ₁ | E ₂ | E ₃ | T ₁ | T ₂ | T ₃ |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Índice fenóis totais | 79 | 77 | 80 | 80 | 81 | 82 | 82 | 83 | 79 | 79 | 81 |
| Fenóis totais mg/g | 2677 | 2622 | 2710 | 2733 | 2756 | 2772 | 2795 | 2814 | 2684 | 2684 | 2743 |
| Galico | | | | | | | | | | | |

Legenda: VT₁ – vinho testemunha no dia 21.05.2013, VT₂ – vinho testemunha no dia 21.06.2013, A₁ – vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l ; A₂ – vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l ; A₃ – vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l ; E₁ – vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l; E₂ – vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l; E₃ – vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l; T₁ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l; T₂ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l; T₃ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l

Pela leitura dos valores do (Quadro 4), verificamos que os produtos adicionados mantiveram e aumentaram o IPT e os fenóis totais por que o vinho sem adição de qualquer tanino (VT₂), apresenta um valor de fenóis totais inferior. O produto enológico que aumenta mais o valor dos fenóis totais é o extrato de carvalho “Dialog”(E₁, E₂, E₃), seguido do tanino de madeira de carvalho da mesma empresa (A₁, A₂, A₃) e por último o tanino enológico testemunha(T₁, T₂, T₃). Analisando e as Figuras 6 e 7 também se pode ver os valores do IPT e dos fenóis totais do VT₁(vinho testemunha) e do T₁, T₂ são aproximadamente similares, que pode dizer de uma quantidade menor de fenóis em tanino enológico testemunha.

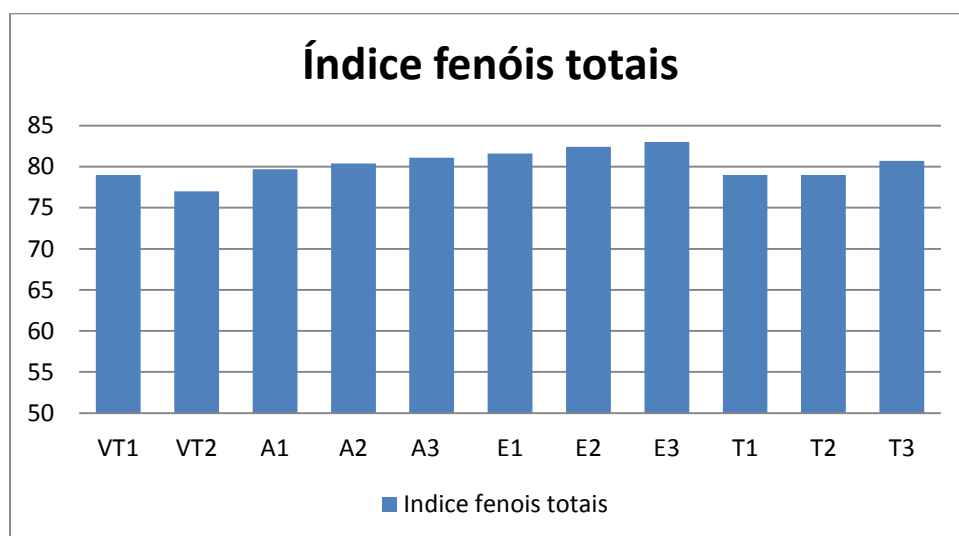


Figura 6. Índice de Fenóis totais.

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

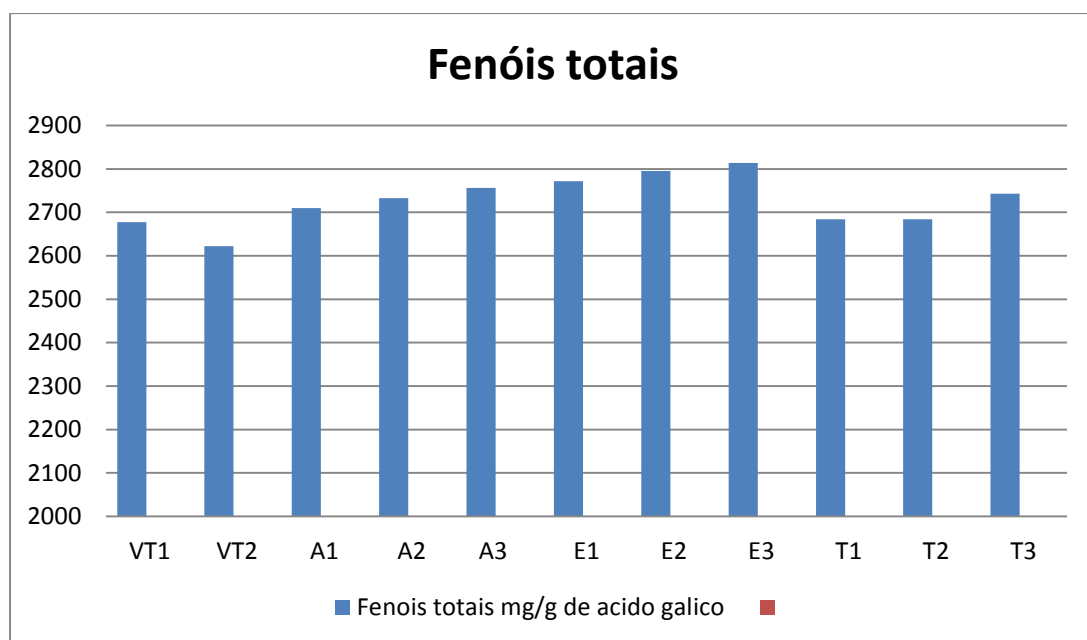


Figura 7. Fenóis totais em ácido galico. **Legenda:** VT₁ – vinho testemunha no dia 21.05.2013, VT₂ – vinho testemunha no dia 21.06.2013, A₁ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l ; A₂ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l ; A₃ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l ; E₁ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l; E₂ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l; E₃ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l; T₁ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l; T₂ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l; T₃ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l

5.2.2. Intensidade e tonalidade da cor.

Quadro 5 – Intesidade e tonalidade da cor do vinho.

| Análise | VT ₁ | VT ₂ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | E ₁ | E ₂ | E ₃ | T ₁ | T ₂ | T ₃ |
|-----------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Intensidade da | 17,17 | 17,08 | 16,92 | 17,13 | 17,48 | 17,2 | 17,35 | 17,23 | 17,44 | 17,17 | 17,19 |
| Tonalidade da | 0,64 | 0,510 | 0,649 | 0,647 | 0,656 | 0,650 | 0,648 | 0,655 | 0,654 | 0,653 | 0,662 |

Legenda: : VT₁ – vinho testemunha no dia 21.05.2013, VT₂ – vinho testemunha no dia 21.06.2013, A₁ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l ; A₂ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l ; A₃ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l ; E₁ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l; E₂ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l; E₃ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l; T₁ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l; T₂ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l; T₃ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l

No Quadro 5 e na Figura 8 se pode ver que os valores da intensidade da cor das amostras não são muito diferentes. O valor inferior da intensidade da cor tem A₁ e valor superior tem A₃ e T₁. Também se pode observar nas amostras A₁, A₂, A₃ que com aumento da quantidade de tanino adicionado se aumenta a intensidade da cor.

Analisando o Quadro 5 e a figura 9 se pode ver que VT₂ tem um valor inferior entre os todos, então se pode concluir que a adição de alternativas de madeira manteu a tonalidade da cor inicial e em alguns casos aumentou um pouco. Também se pode ver, entre os vinhos com produtos enológicos adicionados e vinho inicial (VT₁) que não há grande diferença na tonalidade, os resultados são quase iguais.

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

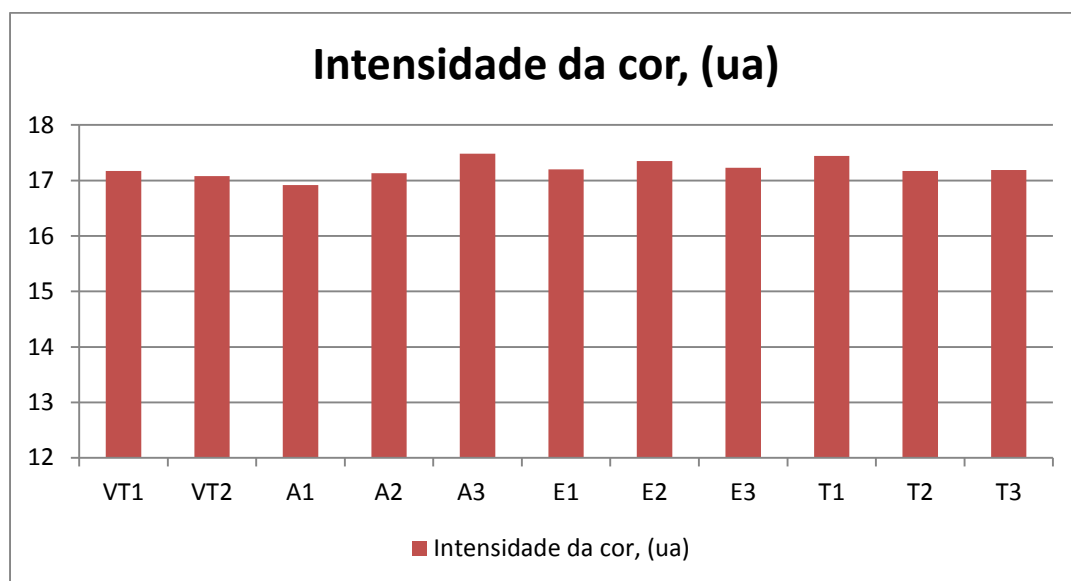


Figura 8. Intensidade da cor. Legenda: VT₁ – vinho testemunha no dia 21.05.2013, VT₂ – vinho testemunha no dia 21.06.2013, A₁ – vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l ; A₂ – vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l ; A₃ – vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l ; E₁ – vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l; E₂ – vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l; E₃ – vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l; T₁ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l; T₂ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l; T₃ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l

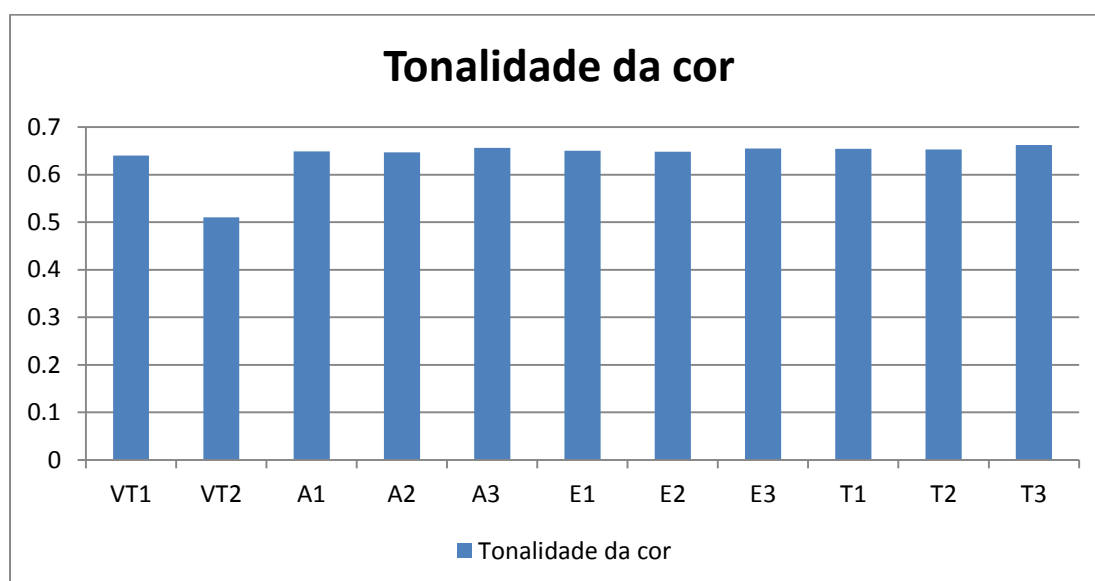


Figura 9. Tonalidade da cor. Legenda: VT₁ – vinho testemunha no dia 21.05.2013, VT₂ – vinho testemunha no dia 21.06.2013, A₁ – vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l ; A₂ – vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l ; A₃ – vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l ; E₁ – vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l; E₂ – vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l; E₃ – vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l; T₁ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l; T₂ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l; T₃ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l

5.2.3. Antocianinas.

Quadro – 6. Antocianinas totais, coradas e o índice de ionização.

| Analise | VT ₁ | VT ₂ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | E ₁ | E ₂ | E ₃ | T ₁ | T ₂ | T ₃ |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Antocianinas totais,mg/L | 662 | 648 | 619 | 649 | 649 | 666 | 668 | 687 | 647 | 657 | 659 |
| Antocianinas coradas, mg/L | 92 | 67 | 68 | 71 | 71 | 70 | 69 | 68 | 71 | 70 | 70 |
| Índice de ionização, % | 14 | 10 | 11 | 11 | 11 | 10 | 10 | 10 | 11 | 11 | 11 |

Legenda: VT₁ – vinho testemunha no dia 21.05.2013, VT₂ – vinho testemunha no dia 21.06.2013, A₁ – vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l ; A₂ – vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l ; A₃ – vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l ; E₁ – vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l; E₂ – vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l; E₃ – vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l; T₁ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l; T₂ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l; T₃ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l

No Quadro 6 e na figura 10 se pode ver que nos vinhos VT₂, A₁, A₂, A₃ e T₁ teve lugar uma diminuição de conteúdo das antocianinas totais, em especial na amostra A₁ onde há uma diminuição mais relevante, que poderia dizer que o vinho mais evoluiu. Mas o contrário se pode ver no resto dos vinhos E₁, E₂, E₃, T₂, T₃ onde o conteúdo de antocianinas totais (662mg/l) se manteve como no momento de adição de taninos e em alguns casos (E₁, E₂, E₃) subiu, pode ser por causa de algum erro na dosagem ou da medição do vinho no dia de 21.05.2013. Neste caso se pode verificar a propriedade dos taninos elágicos antioxidante e de estabilizar a cor do vinho com extrato de carvalho “Dialog” e com tanino enológico testemunha.

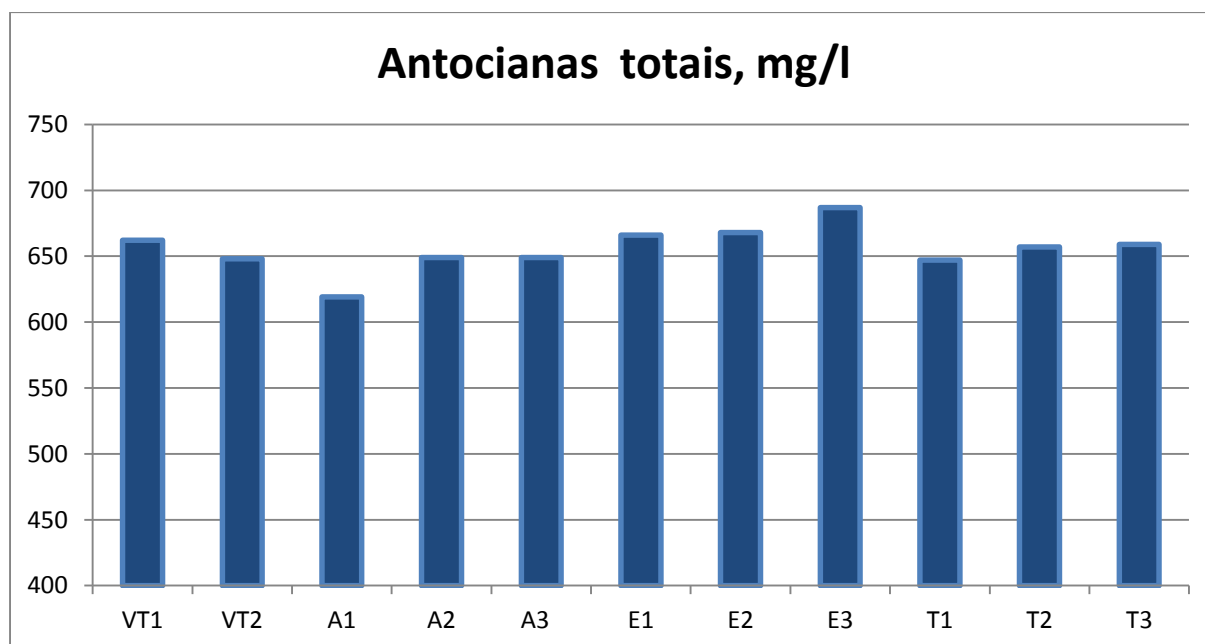


Figura 10. Antocianinas totais. **Legenda:** VT₁ – vinho testemunha no dia 21.05.2013, VT₂ – vinho testemunha no dia 21.06.2013, A₁ – vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l ; A₂ – vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l ; A₃ – vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l ; E₁ – vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l; E₂ – vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l; E₃ – vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l; T₁ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l; T₂ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l; T₃ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

O conteúdo de antocianinas coradas (Quadro 6 e Figura 11) no momento de adição (21 maio) e depois de adição (21 junho) também diminuiu mas não há diferenças relevantes entre os vinhos depois de um mês, diminuiu mais em vinhos VT2, A1 e E3, mais antocianinas coradas são nos vinhos A2, A3, e T1. A diminuição do conteúdo de antocianinas coradas é explicada pelas reações de condensação e de polimerização que são melhor explicados no ponto 2.3.1 e 2.3.2.

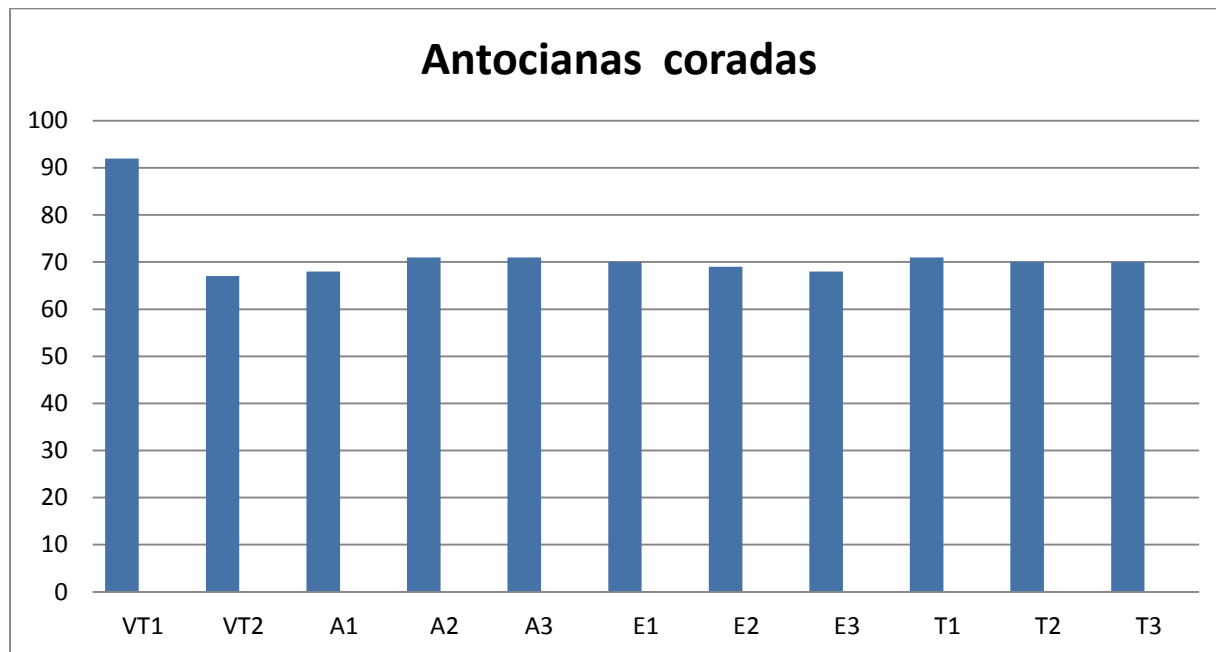


Figura 11. Antocianinas coradas. **Legenda:** VT₁ – vinho testemunha no dia 21.05.2013, VT₂ – vinho testemunha no dia 21.06.2013, A₁ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l ; A₂ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l ; A₃ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l ; E₁ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l; E₂ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l; E₃ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l; T₁ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l; T₂ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l; T₃ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l

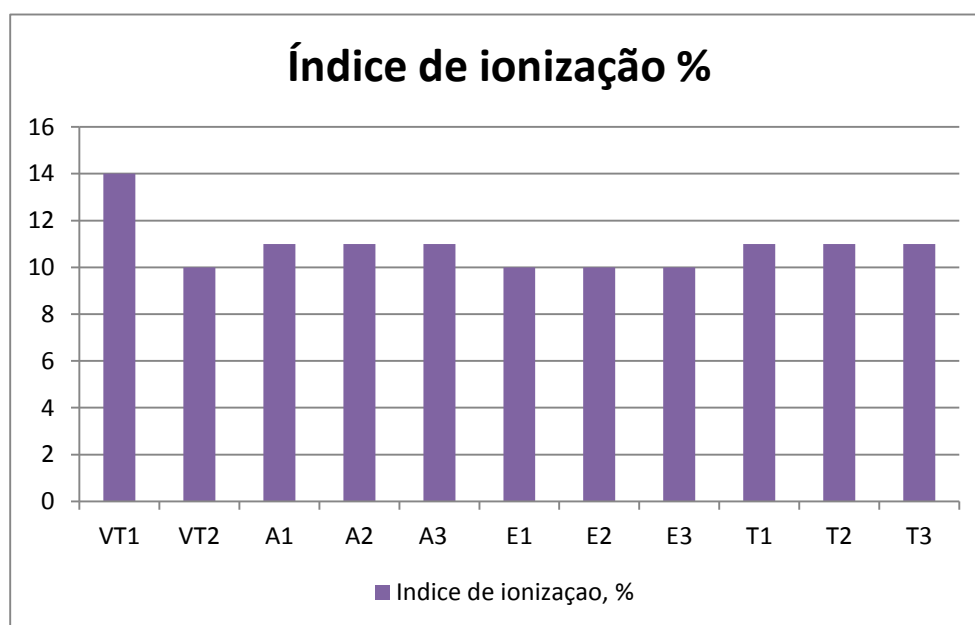


Figura 12. Índice de ionização

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

O índice de ionização (Quadro 6 e Figura 12) diminuiu e depois de um mês pode-se ver que no início era 14% e depois 10-11%. Os efeitos dos produtos adicionados são aproximadamente os mesmos.

5.2.4. Pigmentos poliméricos e totais e Índice de polimerização.

Quadro 7. Pigmentos polimericos, pigmentos totais e o índice de polimerização.

| Analise | VT ₁ | VT ₂ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | E ₁ | E ₂ | E ₃ | T ₁ | T ₂ | T ₃ |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Pigmentos polimericos | 4,36 | 5,52 | 5,36 | 5,28 | 5,28 | 5,45 | 5,5 | 5,47 | 5,41 | 5,37 | 5,4 |
| Pigmentos totais | 33,33 | 33,33 | 31,91 | 33,33 | 33,38 | 34,18 | 34,28 | 35,24 | 33,27 | 33,73 | 33,88 |
| Índice de polimerização, % | 12,8 | 16 | 17 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 |

Legenda: VT – vinho testemunha, A₁- vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l ; A₂ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l ; A₃ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l ; E₁ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l; E₂ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l; E₃ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l; T₁ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l; T₂ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l; T₃ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l

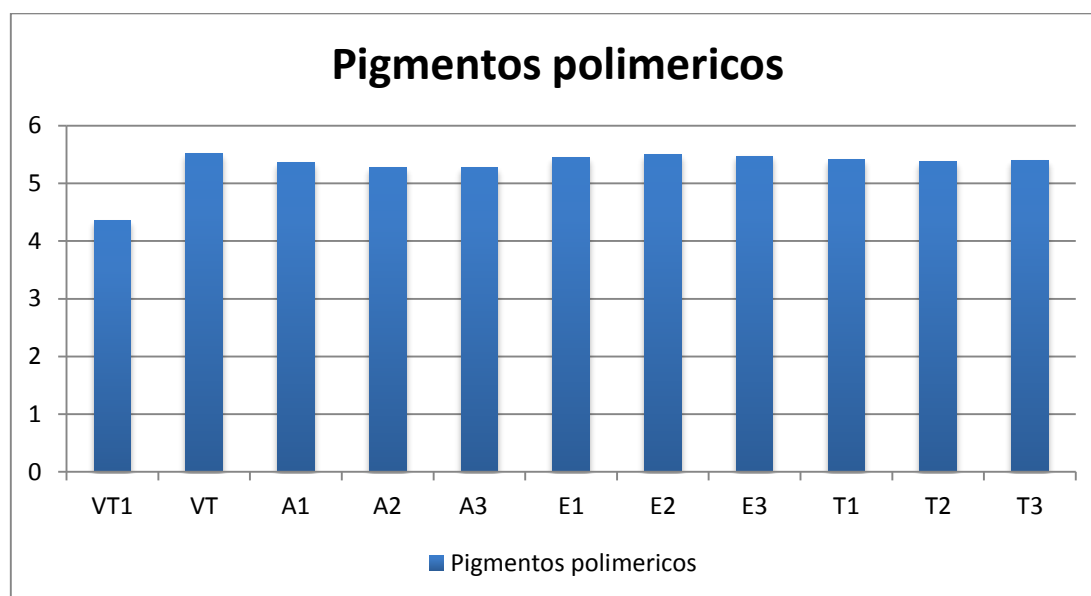


Figura 13. Pigmentos polimericos. **Legenda:** VT – vinho testemunha, A₁- vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l ; A₂ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l ; A₃ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l ; E₁ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l; E₂ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l; E₃ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l; T₁ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l; T₂ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l; T₃ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

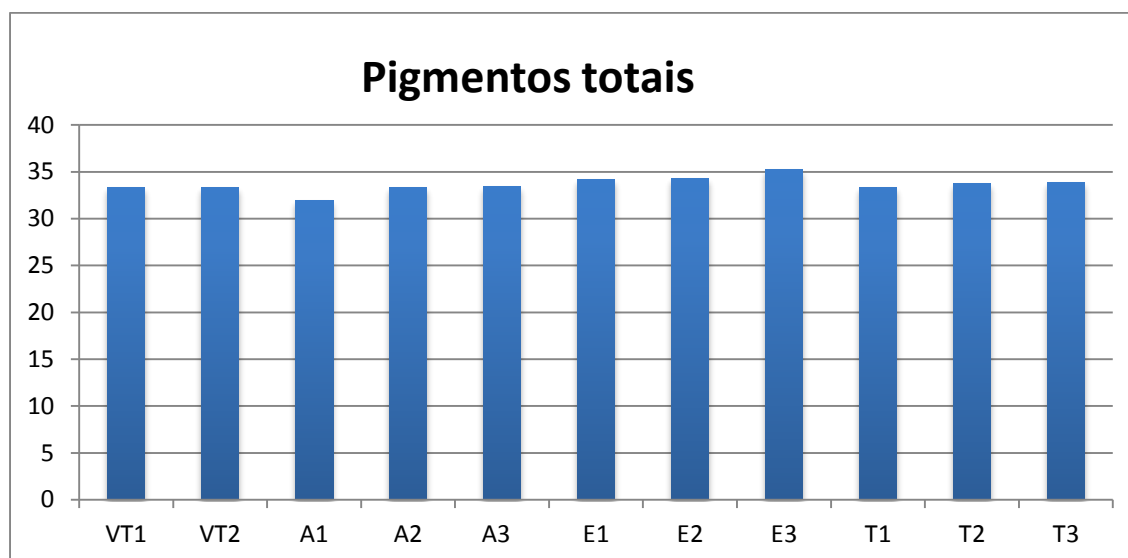


Figura 14. Pigmentos totais. Legenda: VT – vinho testemunha, A₁- vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l ; A₂ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l ; A₃ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l ; E₁ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l; E₂ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l; E₃ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l; T₁ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l; T₂ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l; T₃ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l

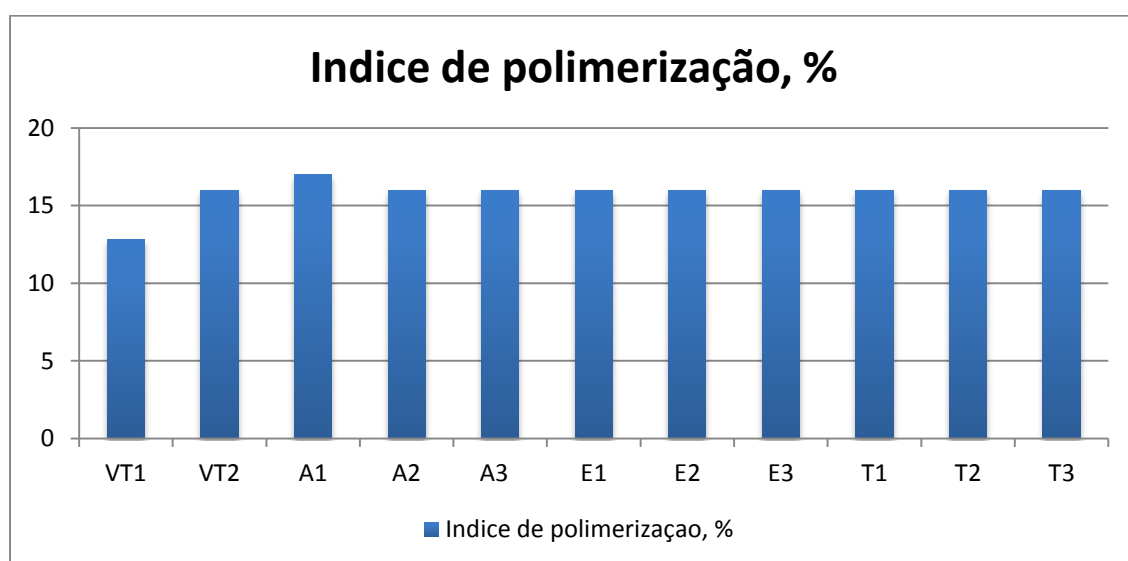


Figura 15. Indice de polimerização. Legenda: VT – vinho testemunha, A₁- vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l ; A₂ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l ; A₃ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l ; E₁ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l; E₂ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l; E₃ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l; T₁ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l; T₂ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l; T₃ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l.

No Quadro 7 e Figura 13 pode-se verificar que não há grande diferenças no conteúdo de pigmentos poliméricos, apenas nas amostras (A₂ e A₃) há uma diminuição ligeira. Também o conteúdo de pigmentos totais (Figura 14) é aproximadamente igual em todas as amostras, se aumentou um pouco em vinhos com extrato de carvalho (E₁,E₂,E₃). No Quadro 7 e Figura 15 se pode ver que o índice de polimerização quase é igual em todos os vinhos, apenas no vinho (A₁) há um aumento não significativo e também ligeira diminuição dos pigmentos totais do vinho(A₁) poderia significar que este vinho é mais evoluído do que outros.

5.2.5. Análise estatística dos dados.

A análise estatística foi feita através do ANOVA, e foram analisados : Índice de polifenóis totais, fenóis totais, antocianinas totais, antocianinas coradas, Índice de ionização, pigmentos totais, pigmentos poliméricos, índice de polimerização, intensidade e tonalidade da cor. Usando o nível de significância 0.05, os resultados obtidos não são significativamente diferentes.

5.2.6. Componentes da cor determinados através de Análise Cielab do vinho.

Quadro 8. Análise Cielab.

| Analise | VT ₂ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | E ₁ | E ₂ | E ₃ | T ₁ | T ₂ | T ₃ |
|----------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| L | 59,49 | 60,02 | 59,78 | 59,30 | 59,42 | 59,13 | 59,21 | 59,64 | 60,23 | 60,41 |
| A | 41,79 | 41,11 | 41,22 | 41,25 | 41,10 | 41,18 | 40,87 | 41,60 | 40,92 | 40,66 |
| b | 12,86 | 12,61 | 12,75 | 12,78 | 12,57 | 12,58 | 12,58 | 12,74 | 12,32 | 12,31 |
| c | 43,72 | 43,00 | 43,15 | 43,19 | 42,98 | 43,06 | 42,76 | 43,51 | 42,73 | 42,49 |
| h | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,29 | 0,29 |

Legenda: VT₂– vinho testemunha, A₁- vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l ; A₂ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l ; A₃ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l ; E₁ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l; E₂ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l; E₃ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l; T₁ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l; T₂ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l; T₃ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l; L- luminosidade ou o brilho da cor; a - Componente cromática verde-vermelho, -100 (verde), +100 (vermelho); b - Componente cromática azul-amarelo, -100 (azul), +100 (amarelo); c - Cromaticidade da cor; h - Ângulo que caracteriza a tonalidade da cor.

No Quadro 8 são os resultados da análise Cielab e no Quadro 9 são as diferenças de cor entre 2 vinhos. Conforme Cosme et al. (2008), duas cores podem ser distinguidas com olho humano só quando a diferença entre as cores do vinho (ΔE) é maior do que 2. Em nosso caso não há nenhum vinho onde se pode distinguir a cor com olho humano. Só que se pode observar no vinho T₃ (tanino enológico testemunha) tem valores do ΔE , um pouco aumentadas e do (a) componente vermelho que é mais inferior, de onde se poderia concluir que há uma ligeira evolução da cor do vinho que não pode ser vista com olho humano.

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

Quadro 9. Valores das diferenças entre as cores.

| | VT ₂ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | E ₁ | E ₂ | E ₃ | T ₁ | T ₂ |
|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| A ₁ | 0,898 | | | | | | | | |
| A ₂ | 0,649 | 0,299 | | | | | | | |
| A ₃ | 0,578 | 0,752 | 0,481 | | | | | | |
| E ₁ | 0.751 | 0.601 | 0.42 | 0.284 | | | | | |
| E ₂ | 0.761 | 0.893 | 0.673 | 0.271 | 0,3 | | | | |
| E ₃ | 1.002 | 0.845 | 0.69 | 0.44 | 0.312 | 0.320 | | | |
| T ₁ | 0.27 | 0.634 | 0.405 | 0.490 | 0.572 | 0.680 | 0.862 | | |
| T ₂ | 1.263 | 0.405 | 0.690 | 1.09 | 0.87 | 1.16 | 1.053 | 0.993 | |
| T ₃ | 1.56 | 0.67 | 0.95 | 1.342 | 1.114 | 1.41 | 1.25 | 1.29 | 0.317 |

Legenda: VT₂– vinho testemunha, A₁- vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l ; A₂ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l ; A₃ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l ; E₁ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l; E₂ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l; E₃ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l; T₁ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l; T₂ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l; T₃ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l

Ensaios com alternativos de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

5.3. Análise sensorial.

No Quadro 11 encontram-se os resultados médios obtidos e os desvios padrão através da análise sensorial dos vinhos.

Quadro 11. Pontuações médias e os desvio padrão da avaliação sensorial.

| | | VT2 | | A1 | | A2 | | A3 | | E1 | | E2 | | E3 | | T1 | | T2 | | T3 | |
|------------------|---------------|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
| | | media | DP | media | DP | media | DP | media | DP | media | DP | media | DP | media | DP | media | DP | media | DP | media | DP |
| COR | VERMELHO | 3,9 | 0,6 | 3,8 | 0,8 | 3,8 | 0,5 | 3,9 | 0,6 | 3,9 | 0,6 | 3,7 | 0,9 | 3,8 | 0,7 | 3,9 | 0,9 | 3,9 | 0,8 | 3,8 | 0,5 |
| | VIOLETA | 2,1 | 1,2 | 2,3 | 1,2 | 2,1 | 1,2 | 2,4 | 1,2 | 2,1 | 1,2 | 2,7 | 1,5 | 2,6 | 1,6 | 2,1 | 1,1 | 2,5 | 1,4 | 2,1 | 1,1 |
| | CASTANHO | 1,1 | 0,3 | 1,1 | 0,3 | 1,1 | 0,3 | 1,1 | 0,3 | 1,1 | 0,3 | 1,1 | 0,3 | 1,1 | 0,3 | 1,1 | 0,3 | 1,1 | 0,3 | 1,1 | 0,3 |
| AROMA | FRUTADO | 3,3 | 0,8 | 3,2 | 0,9 | 3,2 | 1,0 | 3,2 | 1,0 | 3,0 | 0,9 | 2,8 | 0,9 | 3,4 | 1,1 | 2,9 | 1,1 | 3,0 | 0,8 | 3,1 | 0,7 |
| | FLORAL | 2,4 | 1,2 | 2,0 | 0,9 | 2,0 | 0,9 | 2,3 | 0,9 | 2,2 | 1,0 | 1,7 | 0,8 | 1,8 | 1,0 | 2,0 | 0,9 | 1,8 | 0,8 | 1,9 | 0,9 |
| | BAUNILHA | 1,9 | 1,0 | 2,0 | 1,1 | 2,0 | 0,8 | 1,7 | 0,8 | 1,8 | 0,8 | 1,9 | 1,2 | 2,4 | 1,1 | 2,1 | 0,7 | 1,7 | 0,5 | 1,7 | 0,7 |
| | BOISÉ | 1,6 | 1,1 | 1,7 | 0,8 | 1,7 | 0,7 | 1,9 | 1,0 | 1,7 | 1,1 | 1,8 | 0,9 | 2,1 | 1,3 | 2,0 | 0,8 | 2,3 | 1,5 | 2,3 | 1,5 |
| | TORRADO | 1,2 | 0,7 | 1,3 | 0,7 | 1,3 | 0,5 | 1,3 | 0,7 | 1,5 | 1,1 | 1,7 | 0,8 | 2,0 | 1,1 | 1,5 | 0,7 | 1,4 | 1,0 | 1,4 | 0,7 |
| | FUMÉ | 1,1 | 0,3 | 1,3 | 0,7 | 1,1 | 0,3 | 1,0 | - | 1,4 | 1,0 | 1,3 | 0,7 | 1,7 | 1,2 | 1,4 | 0,7 | 1,6 | 1,1 | 2,0 | 1,4 |
| | ESPECIARIA | 2,3 | 0,9 | 1,8 | 0,8 | 1,9 | 0,7 | 2,2 | 1,2 | 2,1 | 1,0 | 1,6 | 0,5 | 2,3 | 1,1 | 2,2 | 1,1 | 2,2 | 1,0 | 2,4 | 1,1 |
| | CÓCO | 1,4 | 0,7 | 1,1 | 0,3 | 1,3 | 0,7 | 1,4 | 0,7 | 1,6 | 0,8 | 1,1 | 0,3 | 1,5 | 1,0 | 1,4 | 0,8 | 1,2 | 0,7 | 1,6 | 1,0 |
| | EQUILÍBRIO | 2,7 | 1,2 | 2,7 | 0,9 | 2,9 | 0,9 | 3,0 | 0,8 | 3,2 | 0,8 | 2,9 | 0,9 | 3,2 | 0,9 | 2,7 | 0,7 | 2,5 | 1,0 | 2,6 | 0,8 |
| GOSTO | CORPO | 3,3 | 0,7 | 3,3 | 0,9 | 3,1 | 0,7 | 3,3 | 0,8 | 3,0 | 0,9 | 3,6 | 0,8 | 3,5 | 0,8 | 3,3 | 0,8 | 3,7 | 0,9 | 3,3 | 0,8 |
| | AMARGO | 1,7 | 0,7 | 1,8 | 0,6 | 2,0 | 0,8 | 2,3 | 0,9 | 1,9 | 1,2 | 2,0 | 1,2 | 2,3 | 1,6 | 2,2 | 1,0 | 1,8 | 1,1 | 2,0 | 1,1 |
| | ADSTRINGÊNCIA | 3,2 | 0,8 | 2,9 | 0,6 | 3,3 | 1,1 | 3,1 | 0,9 | 3,4 | 1,0 | 3,2 | 0,6 | 3,3 | 0,9 | 3,0 | 0,9 | 3,5 | 1,0 | 3,4 | 0,9 |
| | PERSISTÊNCIA | 2,8 | 0,9 | 2,6 | 0,8 | 3,1 | 1,0 | 2,8 | 0,9 | 2,5 | 0,8 | 3,0 | 0,7 | 3,3 | 0,9 | 2,9 | 0,7 | 2,9 | 0,7 | 3,1 | 0,9 |
| | EQUILÍBRIO | 2,7 | 1,1 | 2,9 | 0,7 | 2,7 | 0,9 | 2,8 | 0,4 | 2,7 | 0,5 | 2,8 | 1,1 | 3,1 | 1,0 | 2,9 | 1,0 | 3,1 | 0,9 | 2,8 | 0,6 |
| | ACIDEZ | 3,0 | 0,9 | 3,0 | 0,7 | 2,9 | 0,6 | 3,0 | 0,7 | 2,9 | 0,7 | 3,0 | 0,7 | 3,2 | 0,6 | 3,1 | 0,7 | 2,7 | 0,5 | 2,9 | 0,5 |
| APRECIÇÃO GLOBAL | | 3,1 | 0,6 | 3,1 | 0,7 | 3,0 | 0,8 | 3,4 | 0,5 | 3,2 | 0,6 | 3,6 | 0,5 | 3,6 | 0,5 | 3,1 | 0,9 | 3,4 | 0,7 | 3,1 | 0,7 |

Legenda: VT2– vinho testemunha, A₁- vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l ; A₂ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l ; A₃ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l ; E₁ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l; E₂ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l; E₃ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l; T₁ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l; T₂ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l; T₃ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l.

Em termos de análise sensorial, o painel de provadores não encontrou grandes diferenças entre os vinhos. Analisando os resultados dos principais parâmetros (Quadro 11) verificamos maior equilíbrio no aroma do vinho E1(extrato de carvalho 0,15g/l) e E3(extrato de carvalho 0,225g/l).

Considerano o gosto do vinho , o vinho mais preferido é o E3(extrato de carvalho 0,225g/l) e T2(tanino enológico testemunha 0,095g/l) . O vinho T2 também mostrou um valor superior no corpo e na adstringência do vinho . Mais persistente e mais ácido mostrou-se o vinho E3(extrato de carvalho 0,225g/l).

Na apreciação global dos vinhos, as diferenças foram muita poucas como nas outras componentes, existindo uma ligeira preferencia para vinhos E2(extrato de carvalho 0,19g/l) e E3(extrato de carvalho 0,225g/l).

Com o objetivo de analisar da melhor forma os resultados obtidos no Quadro 11, foi efetuada uma análise fatorial de componentes principais, que ajudou a comprovar e a entender melhor as diferenças e semelhanças obtidas através da análise sensorial.

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

Através da análise do Quadro 12, obtemos a informação que é explicada por cada um dos componentes principais extraídos.

Quadro 12. Resultado da análise fatorial referente a prova dos vinhos em estudo. Quadro obtido através do programa Statistica.

| Eigenvalues of correlation matrix, and related statistics Active variables only | | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------------|-----------------------|--------------|
| Value number | Eigenvalue | % Total variance | Cumulative Eigenvalue | Cumulative % |
| 1 | 5,909691 | 31,10364 | 5,90969 | 31,1036 |
| 2 | 3,691549 | 19,42921 | 9,60124 | 50,5328 |
| 3 | 3,452087 | 18,16888 | 13,05333 | 68,7017 |
| 4 | 1,788350 | 9,41237 | 14,84168 | 78,1141 |
| 5 | 1,448369 | 7,62299 | 16,29005 | 85,7371 |
| 6 | 0,999284 | 5,25939 | 17,28933 | 90,9965 |
| 7 | 0,756780 | 3,98305 | 18,04611 | 94,9795 |
| 8 | 0,562381 | 2,95990 | 18,60849 | 97,9394 |
| 9 | 0,391509 | 2,06057 | 19,00000 | 100,0000 |

No quadro 12 verifica-se que através do componente 1 é possível extrair cerca de 31% da informação, e a partir da componente 2 cerca de 19%. Ao efectuar a análise com estes dois componentes, iremos obter 50,5%, valor que podemos considerar satisfatório para realizar a análise de componentes principais.

Quadro 13 representa a matriz de componentes principais extraídos referentes aos parâmetros avaliados na análise dos vinhos em estudo, onde a cada componente estão associados valores para os determinados parâmetros em estudo. Quanto mais elevados esses valores (positivos ou negativos), maior será a sua importância na diferenciação dos parâmetros. Analisando o Quadro 13 constatou-se que no componente 1 só o parâmetro aroma floral que tem maior influência positiva. Maior influência negativa tem os parâmetros cor violeta, aroma torrado, apreciação global do vinho e corpo do vinho. No componente 2 a maior influência negativa dos parâmetros aroma de especiaria e aroma de boisé, positivamente não há influências importantes

Ensaios com alternativos de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

Quadro 13. Matriz de componentes principais extraídos referentes aos parâmetros avaliados.

| Variable | Factor Loadings (Unrotated) (SUVAC) Extraction: Principal components (Marked loadings are > ,700000) | |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| | Factor 1 | Factor 2 |
| cve | 0,503458 | -0,364263 |
| cvi | -0,860220 | 0,263774 |
| cc | 0,506524 | -0,673443 |
| AFR | 0,156638 | -0,272182 |
| AFL | 0,869450 | -0,015821 |
| ABA | -0,367955 | 0,183258 |
| ABO | -0,542019 | -0,741916 |
| AT | -0,842076 | -0,056982 |
| AF | -0,488296 | -0,668186 |
| AES | 0,145850 | -0,907367 |
| AC | 0,241428 | -0,692236 |
| AEQ | -0,099214 | 0,228579 |
| GC | -0,767072 | -0,019113 |
| GA | -0,377379 | -0,099922 |
| GAS | -0,208530 | -0,514071 |
| GP | -0,675459 | -0,273364 |
| GEQ | -0,682606 | -0,351451 |
| GA | -0,218411 | 0,292082 |
| AG | -0,817859 | 0,121463 |
| Expl.Var | 5,909691 | 3,691549 |
| Prp.Totl | 0,311036 | 0,194292 |

Legenda: cve – cor vermelha; cvi – cor violeta; cc – cor castanha; AFR – aroma frutado; AFL – aroma floral; ABA – aroma baunilha; ABO – aroma boisé; AT – aroma torrado; AF – aroma fumé; AES – aroma especiaria; AC – aroma côco; AEQ – equilíbrio de aroma; GC – corpo do vinho; GA – gosto amargo; GAS – adstringência; GP – persistência; GEQ – equilíbrio(gosto); GAC – acidez do vinho; AG – apreciação global.

Também se pode ver e na figura 16, que no componente 1 se destaca com valor positivo mais importante só o parâmetro aroma floral, seguidos de valores mais inferiores dos parâmetros: cor vermelha e cor castanha. Enquanto com valores negativos são os parâmetros: cor violeta, apreciação global, aroma torrado e outras menos importantes.

No componente 2 também se pode concluir o mesmo que no Quadro 13, que o peso mais relevante é de valor negativo do aroma especiaria e boisé.

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

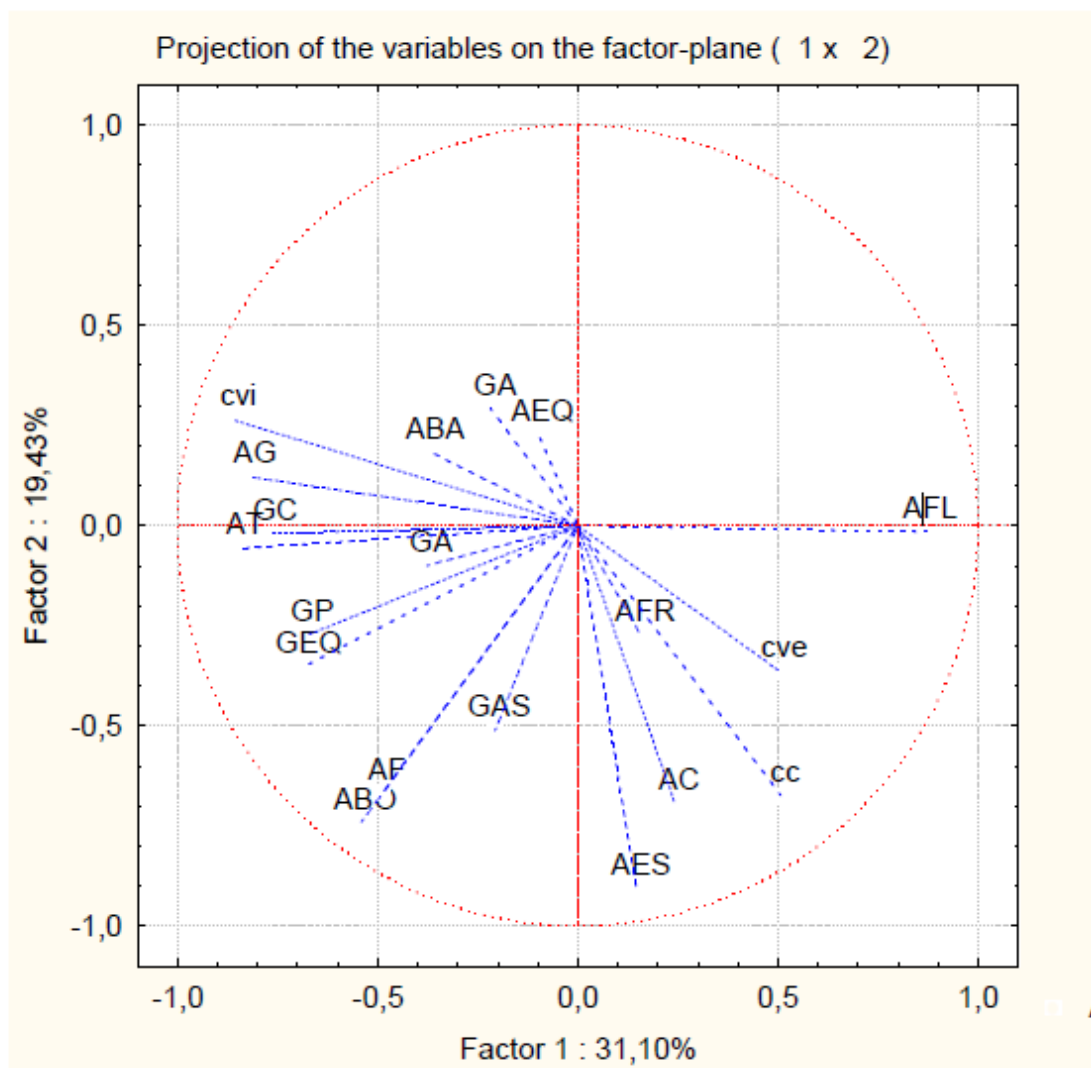


Figura 16. Distribuição espacial dos parâmetros em estudo tendo em conta as componentes extraídas. **Legenda:** cve – cor vermelha; cvi – cor violeta; cc – cor castanha; AFR – aroma frutado; AFL – aroma floral; ABA – aroma baunilha; ABO – aroma boisé; AT – aroma torrado; AF – aroma fumé; AES – aroma especiaria; AC – aroma côco; AEQ – equilíbrio de aroma; GC – corpo do vinho; GA – gosto amargo; GAS – adstringência; GP – persistência; GEQ – equilíbrio(gosto); GAC – acidez do vinho; AG – apreciação global

Para analisar mais fácil os resultados, elaborou-se mais um gráfico que representa a distribuição espacial dos vinhos estudados, o gráfico é representado na figura 16. Através da análise do Quadro 13 e figura 17 se pode aferir que os vinhos E2 (extrato de carvalho 0,19g/l) e E3(extrato de carvalho 0,225g/l) que se encontram no quadrante 2 da figura 16, tem as características organolepticas que se encontram mais relacionadas com os parâmetros que apresentam valores negativos na componente 1 e valores positivos na componente 2. Os vinhos são apreciados , especialmente amostra E3: com uma boa apreciação global, com um bom corpo e uma cor violeta mais intensa, com mais acidez e um bom equilíbrio em aroma.

Os vinhos T2(tanino enológico testemunha 0,095g/l) e T3(tanino enológico testemunha0,15g/l) localizados no quadrante 2, figura 17 que apresentam valores negativos em ambas componentes representam vinhos com aromas de boisé e fumé mais acentuadas. Os vinhos têm também e uma boa astringência, persistência e um bom equilíbrio de gosto.

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

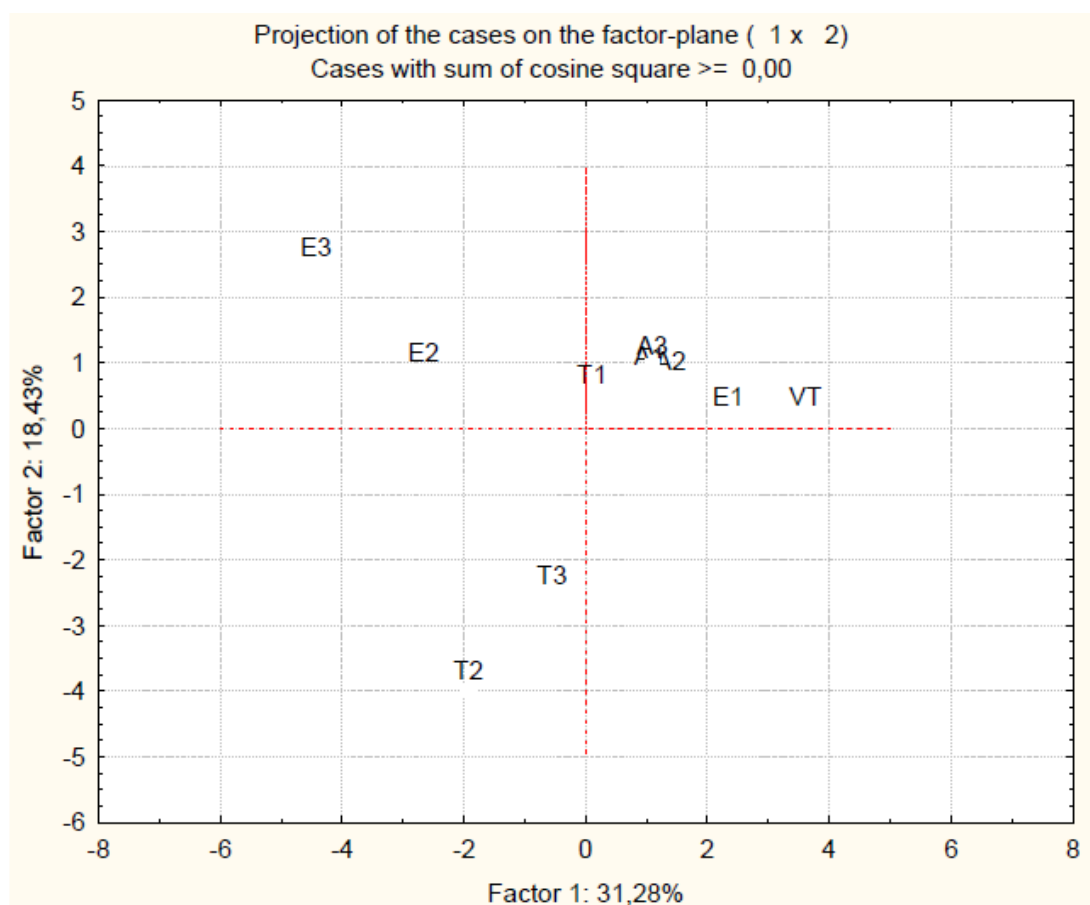


Figura 17. Localização dos vinhos no plano. **Legenda:** VT– vinho testemunha, A₁- vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.05 g/l ; A₂ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.10 g/l ; A₃ - vinho com tanino de carvalho “Dialog” em concentração 0.15 g/l ; E₁ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.15 g/l ; E₂ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.19g/l ; E₃ - vinho com extracto de carvalho “Dialog” em concentração de 0.225g/l ; T₁ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.04g/l ; T₂ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.095g/l ; T₃ – vinho com tanino enológico testemunha em concentração de 0.15g/l.

As amostras A₁, A₂, A₃, (tanino de carvalho “Dialog”); E₁ (extrato de carvalho 0,15g/l) e VT (vinho testemunha) são caracterizados pelo aroma floral mais acentuada que contribui a deslocar os vinhos em quadrante 1, especialmente amostra VT. Os vinhos tem ainda mais aroma frutada. Enquanto que o vinho T₁ (tanino enológico testemunha 0,04g/l)

6. Conclusão.

Do conjunto de parâmetros analisados conclui-se que o vinho ao qual foram aplicados alternativas de madeira se revelou ligeiramente diferente do vinho testemunha, uma das causas dessa diferença pode ser o pouco tempo que o vinho teve em contacto com os produtos utilizados.

Do ponto de vista da cor, a intensidade dos vinhos não demonstrou diferenças relevantes. Relativamente à tonalidade, pode-se dizer que as amostras com alternativas de madeira mantiveram a mesma tonalidade que foi no início antes de adição de alternativas de madeira, em comparação com amostra testemunha.

Os parâmetros: Índice de fenóis totais, fenóis totais, antocianinas totais se destacaram com um ligeiro aumento em vinhos com adição de extrato de carvalho "Dialog", de onde podemos concluir que o extrato contribuiu mais no aumento de fenóis totais e na conservação das antocianinas totais (cor).

Em termos de análise sensorial, o painel de provadores não encontrou grandes diferenças entre os vinhos. Analisando as médias dos principais parâmetros pode-se concluir que as amostras mais preferidas, também são os vinhos com extrato de carvalho "Dialog", estes vinhos mostraram melhores resultados no equilíbrio de aroma, persistência do vinho e na apreciação global.

Efetuada a análise fatorial dos principais componentes da análise sensorial obtemos as seguintes conclusões: os vinhos com tanino de carvalho „Dialog” (0,05g/l, 0,10g/l, 0,15g/l), vinho com extrato de carvalho 0,15g/l e especialmente vinho testemunha representa mais aromas florais e frutados. O contrário mostraram os vinhos com tanino enológico testemunha em concentração 0,095g/ 0,15g/l apresentam aromas de boisé e fumé mais acentuadas. Os vinhos tem também uma boa astringência, persistência e um bom equilíbrio de gosto. Enquanto que os vinhos com extrato de carvalho "Dialog" em dosagem 0,19g/l e 0,225g/l foram apreciados com uma boa apreciação global, com um bom corpo e uma cor violeta mais intensa, com mais acidez e um bom equilíbrio em aroma.

Analisando o conjunto de resultados podemos ver que os produtos enológicos "Dialog", especialmente o extrato de carvalho, mostraram algumas diferenças, mas se tiverem mais tempo em contacto com os produtos enológicos, os resultados poderiam ser melhores.

De qualquer modo, estes produtos alternativos obtidos de madeira de carvalho mostraram as suas potencialidades quando se pretende imprimir uma nota de madeira a um vinho tinto jovem.

7. BIBLIOGRAFIA

- Arapitsas, P., Antonopoulos, A., Stefanou, E., Dourtoglou, V. and Dourtoglou, G.** (2004). Artificial aging of wines using oak wood chips. *Food Chemistry* **86**, 563–570.
- Barreiros A.L.B.S., David J.M., David J.P.** (2006). Oxidative stress: relations between the formation of reactive species and the organism defense. *Quim. Nova*, **29**: 113–123.
- Bautista-Ortín, A.B., Fernández-Fernández, J.I., López-Roca, J.M. and Gómez-Plaza, E.** (2007). The effects of enological practices in anthocyanins, phenolic compounds and wine colour and their dependence on grape characteristics. *Journal of Food Composition and Analysis* **20**, 546–552.
- Belchior A.P., Almeida T.G.T., Mateus A.M., Canas S.** (2003). Ensaio Laboratorial sobre a Cinética de Extracção de Compostos de Baixa Massa Molecular da Madeira pela Aguardente. *Ciência Téc. Vitiv.*, **18 (1)**: 29-41.
- Belchior A.P., Caldeira I., Tralhão I., Costa S., Lopes C., Carvalho E.** (1998). Incidência da origem e queima da madeira de carvalho (*Q. pyrenaica*, *Q. robur*, *Q. sissiflora*, *Q. alba*, *Q. stellata* + *Q. lyrata*, *Q. bicolor*) e de castanho (*C. sativa*) em características físico-químicas e organolépticas de aguardentes da Lourinhã em envelhecimento. *Ciência Téc. Vitiv.*, **13 (1-2)**: 107-118.
- Brouillard R.** (1982). Chemical structure of anthocyanins. New York:Academic Press. pp. 1-39.
- Cabrita M.J., Roque H., Garcia R., Barroca Dias D.** (2010). Ácidos fenólicos, aldeídos fenólicos e derivados furânicos em aparas de madeira de carvalho francês e americano. Livro das Actas do 8º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo. pp: 101-109.
- Cadahía E., Fernández de Simón B., Poveda P., Sanz M.** (2008). Utilización de *Quercus pyrenaica* Willd. De Castilla y León en el envejecimiento de vinos. Comparación com roble francês y americano. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria. Madrid, Espanha. pp:1-30.
- Canas S.** (2003). Estudo dos Compostos Extraíveis de Madeira (Carvalho e Castanheiro) e dos processos de Extracção na Perspectiva de Envelhecimento em Enologia. Tese de Doutoramento em Engenharia Agro - Industrial, ISA-UTL, Lisboa.
- Chatonnet, P., Cutzach, I., Pons, M. and Dubourdieu, D.** (1999) Monitoring toasting intensity of barrels by chromatographic analysis of volatile compounds from toasted oak wood. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **47**, 4310–4318.
- Cheynier, V.** (2005). Polyphenols in foods are more complex than often thought. *American Journal of Clinical Nutrition*, **81**, 1:223-229.
- Cíchová, M., Petrícek, J. and Fiala, J.** (2008) Influence of tannin addition on the content and composition of polyphenolic compounds in wines. *Czech Journal of Food Sciences* **26**, S33–S38.
- Cosme F., Ricardo-da-Silva J.M., Laureano O.** (2008). Interactions between protein fining agents and proanthocyanidins in white wine. *Food Chemistry* **106** (2008) 536–544
- David J.M., David J.P., Santos V.L., Santos M.L., Mota M.** (2007). Resveratrol: Ações e Benefícios à Saúde Humana. *Diálogos & Ciência*, **10**: 1-11.

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

De Coninck, G., Jordão, A.M., Ricardo-da-Silva, J.M. and Laureano, O. (2006) Evolution of phenolic composition and sensory properties in red wine aged in contact with Portuguese and French oak wood chips. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **40**, 25–34.

Del A´lamo M., Nevares I., Gallego L., Martina C., Merino S. (2008): „Aging markers from bottled red wine aged with chips, staves and barrels” *Analytica chimica acta* **621**, 86–99

Delgado de la Torre M. P., Priego-Capote F. and Luque de Castro M. D. (2012). Evaluation of the Composition of Vine Shoots and Oak Chips for Oenological Purposes by Superheated Liquid Extraction and High-Resolution Liquid Chromatography–Time-of-Flight/Mass Spectrometry Analysis. *J. Agric. Food Chem.* **60**, 3409–3417.

Dias M. (2008). Efeito da origem comercial das Barricas – Tanoarias – nas características químicas e sensoriais de um vinho. Relatório de Trabalho de Fim de Curso de Engenharia Agronómica, ISA – UTL, Lisboa.

Díaz-Plaza, E.M., Ramonä Reyro, J., Pardo, F., Alonso, G.L. and Salinas, M.R. (2002) Influence of oak wood on the aromatic composition and quality of wines with different tannin contents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**, 2622–2626.

Dufour, C. and Bayonove, C.L. (1999) Interactions between wine polyphenols and aroma substances. An insight at the molecular level. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **47**, 678–684.

Eglinton J., Griesser M., Henschke P., Kwiatkowski M., Parker M., Herderich M. (2004) Yeast-mediated formation of pigmented polymers in red wine. In: *Red Wine Color: Revealing the Mysteries*. Eds A.L. Waterhouse and J.A. Kennedy, ACS Symposium Series 886 (American Chemical Society: Washington DC). pp. 7–21.

Es-Safi N. and Cheynier V. (2004) Flavanols and anthocyanins as potent compounds in the formation of new pigments during storage and ageing of red wine. In: *Red wine color: Revealing the mysteries*. Eds. A.L. Waterhouse and J.A. Kennedy (American Chemical Society: Washington, DC) pp. 143–159.

Escalona H., Birkmyre L., Piggott J.R. and Paterson A. (2002) Effect of maturation in small oak casks on the volatility of red aroma compounds. *Analytica Chimica Acta* **458**, 45–54.

Fernandes A., Fernandes I., Cruz L., Mateus N., Cabral M., De Freitas V. (2009) Antioxidant and biological properties of bioactive phenolic compounds from *Quercus suber* L. *J. Agric. Food Chem.* **57**, 11154–11160.

Fernández de Simon B., Cadahía E., Álamo M., Nevares I. (2010). Effect of size, seasoning and toasting in the volatile compounds in toasted oak wood and in a red wine treated with them. *Analytica Chimica Acta*, **660**: 211–220.

Frankel E.N., Kanner J., German J.B., Parks E., Kinsella J.E. (1993). Inhibition of human low density lipoprotein by phenolic substances in red Wine, *Lancet* **341**. pp: 454.

Freitas V., Sousa C., González-Paramás A.M., Santos-Buelga C. and Mateus N. (2004) New pigments resulting from the reaction between malvidin-3-o-glucoside and catechin mediated by aldehydes from toasted oak. *Proceedings of XXII International Conference on Polyphenols*, Helsinki, Finland, Antti Hoikkala and Otto Soidinsalo edition (University of Helsinki: Helsinki) pp. 587–588.

Galiotti H., (2007) Los taninos enológicos. *Revista Enología* Nº1 Año IV.

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

García-Carpintero E. G., Gómez Gallego M.A., Sánchez-Palomo E., González Viñas M.A. (2012). Impact of alternative technique to ageing using oak chips in alcoholic or in malolactic fermentation on volatile and sensory composition of red wines. *Food Chemistry* **134** 851–863.

Glabasnia A. and Hofmann T. (2006) Sensory-directed identification of taste-active ellagitannins in American (*Quercus alba* L.) and European oak wood (*Quercus robur* L.) and quantitative analysis in Bourbon whiskey and oak-matured red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **54**, 3380–3390.

Glabasnia A. and Hofmann T. (2007) Identification and sensory evaluation of dehydro- and deoxyellagitannins formed upon toasting of oak wood (*Quercus alba* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55**, 4109–4118.

Gross G. G. (1992). Enzymes in the biosynthesis of hydrolyzable tannins. In: *Plant polyphenols*, Hemingway R. W., Laks P. E. (Eds.), Plenum Press, 43-72 pp. New York.

Harbertson, J.F., Parpinello, G.P., Heymann, H. and Downey, M.O. (2012) Impact of exogenous tannin additions on wine chemistry and wine sensory character. *Food Chemistry* **131**, 999–1008.

Herderich M.J., Smith P.A., (2005). Analysis of grape and wine tannins: Methods, applications and challenges. *Australian Journal of Grape and wine Research*, **11**: 205-214.

Hodge J.E. (1967). Non-enzymatic browning reaction. In: *Symposium of Food Chemistry and Physiology of flavours*. 465-491. Schultz, H.W., Day, E.A., Libbery, L.M. (eds.), AVI Publishing, Westport.

Jordão A.M., Ricardo-da-Silva, J.M. and Laureano, O. (2006) Role of oak wood extract, ellagic acid and oxygen on malvidin-3- glucoside, (+)-catechin and colour parameters evolution in model wine solutions. *American Journal of Enology and Viticulture* **57**, 377–381.

Jordão A.M., J.M. Ricardo-da-Silva, O. Laureano, W. Mullen and A. Crozier (2008) Effect of ellagitannins, ellagic acid and volatile compounds from oak wood on the (+)-catechin, procyanidin B1 and malvidin-3-glucoside content of model wines. *Australian Journal of Grape and Wine Research* **14**, 260–270.

Jordão A.M., Correia A.C., Del Campo R., Gonzalez San Jose M. L., (2012) Antioxidant capacity, scavenger activity, and ellagitannins content from commercial oak pieces used in winemaking. *Euro Food Resurce Technologies*.

Kallithraka S., Bakker J., Clifford M.N. (1997). Effect of pH on astringency in model solutions and wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **45**: 2211–2216

Maçanita J.M. (2007). Efeito da adição de taninos enológicos na composição química e sensorial do vinho tinto. Relatório do Trabalho de Fim de Curso de Engenharia Agronómica. Instituto Superior de Agronomia.

Masson G., Peuch J.L., Moutounet M. (1996). Composition chimique du bois de chêne de tonnellerie. *Bull. O.I.V.*, **69**: 634-657.

Obradovic D., Schulz M. and Oatey, M. (2005). Addition of natural tannins to enhance the quality of red wine. *Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker* **493**, 52-54.

Obreque-Slér, E., Peña-Neira, Á. and López-Solís, R. (2012) Interactions of enological tannins with the protein fraction of saliva and astringency perception are affected by pH. *LWT – Food Science and Technology* **45**, 88–93.

Obreque-Slér E., Peña-Neira A., López-Solís R., Ramírez-Escudero C. and Zamora-Marín F. (2009) Phenolic characterization of commercial enological tannins. *European Food Research and Technology* **229**, 859–866.

O'Dwyer M.H. (1934). The hemicelluloses of the wood of English oak. The composition and properties of hemicelluloses A, isolated from sample of wood dried under various conditions". *Biochemistry Journal*, **28**: 2116-2224.

Parker M., Smith P.A., Birse M., Francis I.L., Kwiatkowski M.J., Lattey K.A., Liebich B. and Herderich M.J. (2007) The effect of pre- and postferment additions of grape derived tannin on Shiraz wine sensory properties and phenolic composition. *Australian Journal of Grape and Wine Research* **13**, 30–37.

Pérez-Coello M. S., Sánchez M. A., García E., González-Viñas M. A., Sanz J., & Cabezudo M. D. (2000). Fermentation of white wines in the presence of wood chips of American and French oak. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **48**, 885–889.

Pérez- Magariños., Ortega-Heras M., Cano-Mozo E., González-SanJosé M. L., (2009), The influence of oak wood chips, micro-oxygenation treatment, and grape variety on colour, and anthocyanin and phenolic composition of red wines. *Journal of Food Composition and Analysis* **22**, 3, 204- 211.

Pissarra J., Lourenço S., González-Paramás A.M., Mateus N., Santos-Buelga C., Silva A.M.S. and Freitas V. (2005) Isolation and structural characterization of new anthocyanin-alkylcatechin pigments. *Food Chemistry* **90**, 81–87.

Pollnitz A.P., Jones G.P. and Sefton M.A. (1999) Determination of oak lactones in barrel-aged wines and in oak extracts by stable isotope dilution analysis. *Journal of Chromatography A* **857**, 239–246.

Puech J.-L., Prida A. and Isz S. (2007) Quality assessment of oenological tannins utilising global selectivity chemical sensors array ('electronic tongue'). *South African Journal of Enology and Viticulture* **28**, 101–106.

Quideau S., Jourdes M., Lefeuvre D., Pardon P., Saucier C., Teissedre P.L., Glories Y. (2010) —An underestimated class of bioactive plant polyphenols: chemical reactivity of C-glucosidic ellagitannins in relation to wine chemistry and biological activity; In *Recent advances in polyphenol research*, Santos-Buelga, C., Escribano-Bailon, T., Lattanzio, V., Eds.; Blackwell Publishing Ltd.: Singapore, Vol. 2, pp 81_137.

Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A. and Dubourdieu D. (2006) Aging red wines in vat and barrel: Phenomena occurring during aging. In: *Handbook of enology: The chemistry of wine stabilization and treatments*, Vol. II. Eds. John Wiley & Sons, Ltd (John Wiley & Sons Ltd: Chichester, UK) pp. 387–428.

Rinaldi A., Gambuti A., Moine-Ledoux V. and Moio L. (2010) Evaluation of the astringency of commercial tannins by means of the SDS–PAGEbased method. *Food Chemistry* **122**, 951–956.

Robichaud J. L., Noble A. C. (1990) Astringency and bitterness of selected phenolics in wine. *J. Sci. Food Agric*, **53**: 343-353.

Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológicos em vinho tinto.
Efeitos na composição química e análise sensorial.

Salvador M. de F. V.,(2011). Vinificação com a casta Aragonez na presença de produtos alternativos de madeira. Efeitos na composição química e análise sensorial do vinho. Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Viticultura e Enologia. Instituto Superior de Agronomia.

Sjöström E., Alén R. (1999). Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking. Springer. New York. pp 5-6.

Sommers T.C. (1971) – The polymeric nature of wine pigments. *Phytochemistry*, **10**: 2175-2186.

Sousa C., Mateus N., Silva A.M.S., González-Paramás A.M., Santos-Buelga C. and De Freitas V. (2007) Structural and chromatic characterization of a new malvidin 3-glucoside-vanillylcatechin pigment. *Food Chemistry* **102**, 1344–1351.

Souza Dias F., Lovillo M.P., Barroso C.G., David J.M. (2010). Optimization and validation of a method for the direct determination of catechin and epicatechin in red wines by HPLC/fluorescence. *Microchemical Journal*, **96**: 17–20.

Verdier B., Blateyron L., Granès D. (2007). Aparas e blocos de Madeira: Como utilizar? *Enovitis*, **10**: 38-42.

Vidal S., Francis I.L., Guyot S., Marnet N., Kwiatkowski M., Gawel R., Cheynier V., Waters E.J. (2003). The mouth-feel properties of grape and apple proanthocyanidins in a wine-like medium. *Journal of the Science of Food and Agriculture*: **83**: 564–573.

VIVAS N., Y. GLORIES,(1996). Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging. *Am. Jour. En. Vit.* 47(1):103-107.

Țirdea C., Sîrbu G., Țirdea, A.(2002) *Tratat de vinificație*. Iași: Ed. Brad, 728 p

www.dialog-oakextract.com. (maio 2013)

www.enartis.com.pt (maio 2013).

8. ANEXOS